

Mehrstufige Dyotrope
Umlagerungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT GREIF
aus Marburg

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Mehrstufige Dyotrope Umlagerungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT GREIF

aus Marburg

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 24.6.1977
Tag der mündlichen Prüfung: 6.7.1977
Berichterstatter: Doz. Dr. M.T. Reetz
Mitberichterstatter: Prof. Dr. R.W. Hoffmann

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. M. T. Reetz in der Zeit von Oktober 1975 bis Juni 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Herrn Dr. Reetz möchte ich für seine freundliche Unterstützung und die vielen Anregungen zu dieser Arbeit herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Homolysen mit anchimerer Beteiligung	1
1. Einleitung	1
2. ESR-Versuche	7
3. Abfangversuche mit 9,10-Dihydroanthracen	10
4. Weitere Synthesen und Thermolysen	13
4.1 Variation der Gruppen R^1 und R^2	13
4.2 Variation der Gruppe R^3	18
4.3 Kinetische Messungen	19
4.4 Thermische Stabilität der Umlagerungs- produkte	19
4.5 Ersatz von Silicium durch Germanium	21
5. Diskussion	23
6. Versuche zur Darstellung von (Diphenyl- trimethylsilyl)-methyl-t-butyl-peroxid	32
7. Zusammenfassung und Ausblick	33
II Fluorid-katalysierte Umlagerungen	35
1. Einleitung	35
2. Fluorid-katalysierte Umlagerungen von Allyl-, Benzyl-(silylmethyl)- und Benzyl- (germanylmethyl)-ethern	36
3. Diskussion	38
III Umlagerungen mit Silicium und Kohlenstoff als stationären Atomen: Thermolyse von (Silyl) methyl-acetaten	40
1. Einleitung	40
2. Synthesen	43

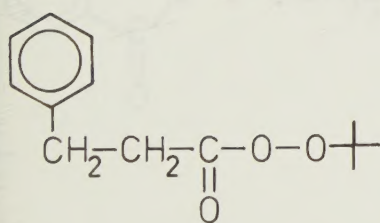
3. Thermolysen	46
4. Kinetische Messungen	48
4.1 Relative Geschwindigkeiten	48
4.2 Aktivierungsparameter	49
4.3 Lösungsmittelleffekte	50
4.4 Sekundäre kinetische Deuterium- Isotopeneffekte	50
5. Kreuzungsversuche	51
6. Versuch der Darstellung der möglichen reaktiven Zwischenstufe: Diphenyltri- methylsilylcarbeniumion	53
7. Diskussion	55
8. Zusammenfassung und Ausblick	63
 IV Experimenteller Teil	 65
1. Allgemeines	65
2. Homolyse mit anchimerer Unterstützung	66
2.1 Synthesen	66
2.2 Thermolysen	71
2.3 Abfangversuche	72
2.4 ESR-Versuche	73
2.5 Versuche zur Darstellung von (Diphenyl- trimethylsilyl)-methyl-t-butyl-peroxid	73
3. Fluorid-katalysierte Umlagerungen	74
4. Umlagerungen mit Silicium und Kohlenstoff als stationären Atomen	74
4.1 Synthesen	74

4.2 Kinetische Messungen	79
4.2.1 Relative Geschwindigkeiten	79
4.2.2 Aktivierungsparameter	80
4.2.3 Lösungsmittelleffekte	80
4.2.4 Isotopeneffekte	81
4.3 Kreuzungsversuch	81
4.4 Versuch zur Darstellung von Diphenyl- trimethylsilylcarbeniumion	81
V Literaturverzeichnis	83

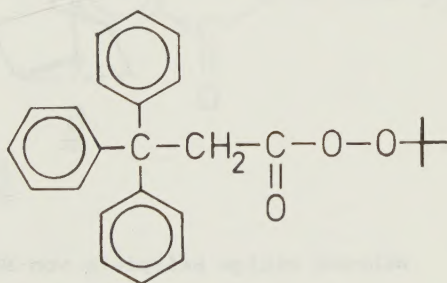
I Homolysen mit anchimerer Beteiligung

I.1. Einleitung

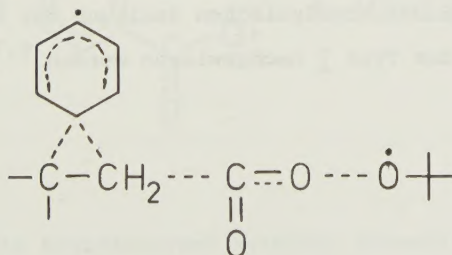
In der Carbeniumionen-Chemie stellt die anchimere Beschleunigung einer Reaktion ein oft beobachtetes Phänomen dar. Im Gegensatz hierzu sind solche Nachbargruppenbeteiligungen bei radikalischen Reaktionsabläufen sehr selten ¹⁾. Beispielsweise konnte beim Zerfall der Perester 1 und 2 keine Arylbeteiligung 3 im Übergangszustand der Radikalbildung festgestellt werden ²⁾.



1

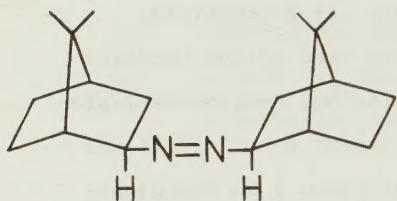


2

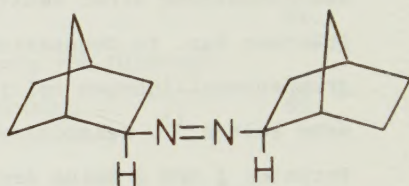


3

Auch beim thermischen Zerfall von 2-exo-Azobornan und 2-exo-Azonorbornan 4³⁾ bzw. 5⁴⁾ konnte das Auftreten von 6 im Übergangszustand ausgeschlossen werden.



4

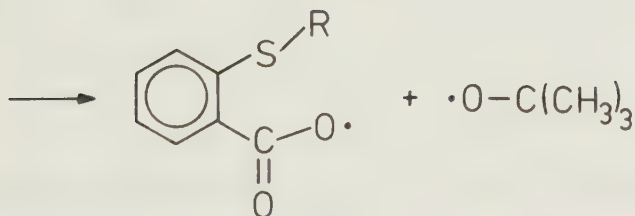
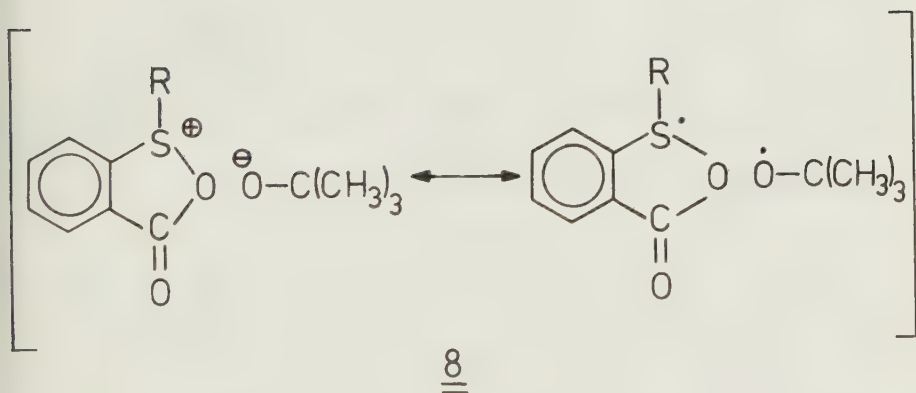
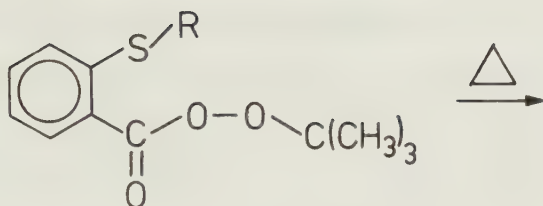


5



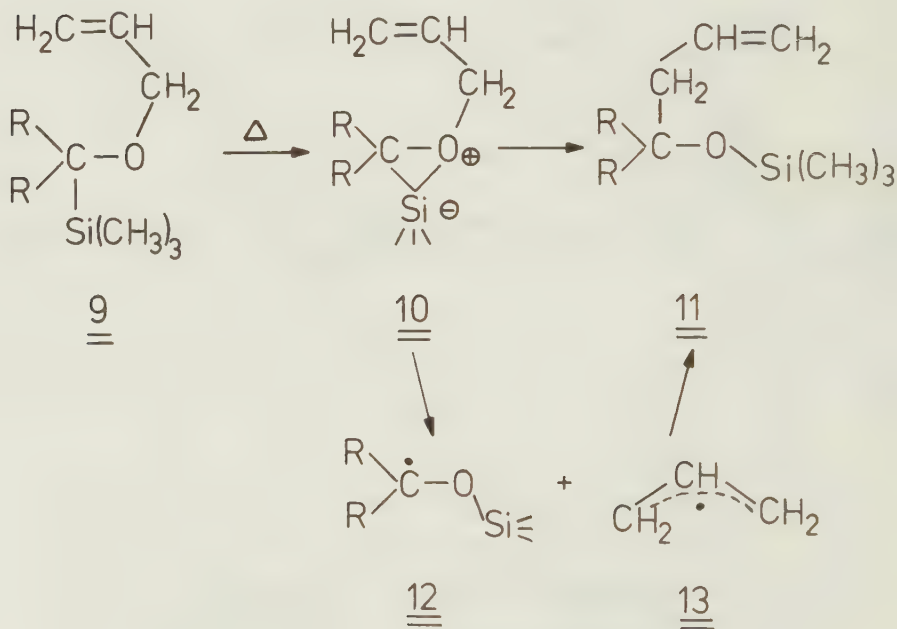
6

Während einige Beispiele von Nachbargruppeneffekten bei bimolekularen radikalischen Reaktionen bekannt sind ⁵⁾, konnte bei unimolekularen Homolysen anchimere Beteiligung bislang nur bei der homolytischen Spaltung der O-O Bindung von Perestern des Typs 7 nachgewiesen werden ^{6,7,8)}.



Hierbei ist die Koordinierung zwischen Schwefel (in abgeschwächtem Ausmaß auch bei Jod möglich) und Sauerstoff gemäß 8 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

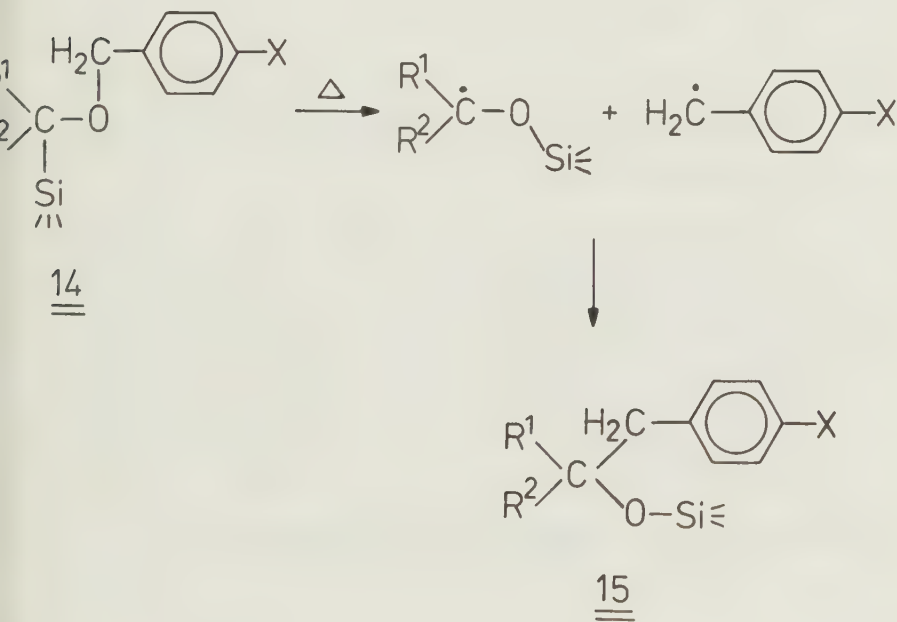
Bei den Untersuchungen über dyotrope Valenzisomerisierungen^{9,10)} konnte bei der thermischen Umlagerung von Allyl-(silylmethyl)-ethern 9 neben einem konzertierten dyotropen Mechanismus mit strenger Allyl-Umkehrung auch ein konkurrierender Prozeß unter Beteiligung von Ketyl- 12 und Allylradikalen 13 wahrscheinlich gemacht werden.



Im allgemeinen erfordert die thermisch induzierte homolytische Spaltung von C-O-Bindungen unter Freisetzung von Allylradikalen Aktivierungsenergien von ca. 50 kcal/mol¹¹⁾. Da die Aktivierungsenergie der Umlagerung 9 → 11 nur 32 kcal/mol beträgt, wurde hier ein Nachbargruppeneffekt postuliert, wobei die Silylgruppe durch Wanderung zum Sauerstoffatom

(vgl. 10) sowohl die konzertierte Umlagerung als auch die radikalische Fragmentierung unterstützt.

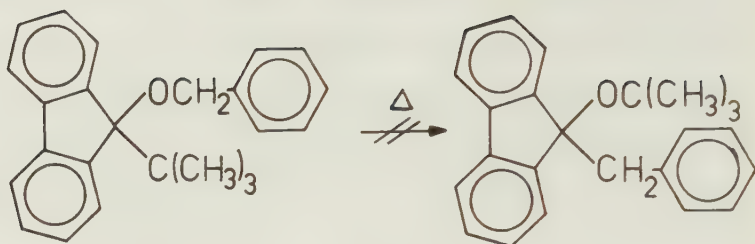
Um dieses Konzept zu bestätigen, wurden die Umlagerungen von Benzylethern 14 näher untersucht ¹²⁾, da die Benzylgruppen keine konzertierte Allylumlagerung eingehen können und daher ein rein homolytischer Prozeß zu erwarten war.



a) R¹, R² = Phenyl, X=H

b) R¹ + R² = 2,2'-Biphenylylen, X = H, CH₃, OCH₃, NO₂

Die Benzylether 14 lagern beim Erhitzen auf 160-190° C glatt in die Silylether 15 um, während die Verbindung 16 auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 240° C stabil ist ¹³⁾.

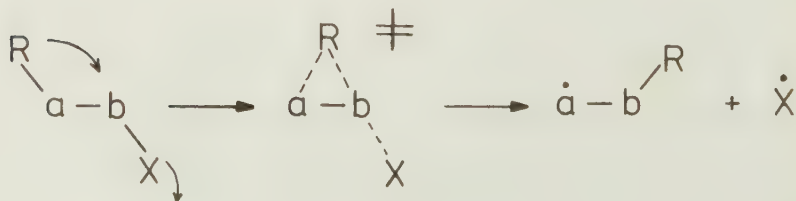


16

Dieser Befund schließt eine sterische Beschleunigung ^{14,15)} aus und zeigt, daß für die Umlagerungsfähigkeit von 14 die Silylgruppe verantwortlich ist.

Bei der Umlagerung von 14 nach 15 handelt es sich möglicherweise um das erste Beispiel für eine unimolekulare Homolyse mit Nachbargruppenbeteiligung, wie sie in Schema 1 allgemein dargestellt ist. Solche Prozesse sind denkbar, wenn 1. die neue Bindung b-R sehr stark ist und 2. die Radikale $\dot{a}-b^R$ und $\dot{X}$ stabilisiert sind.

Schema 1: Anchimere Unterstützung bei einer unimolekularen Homolyse



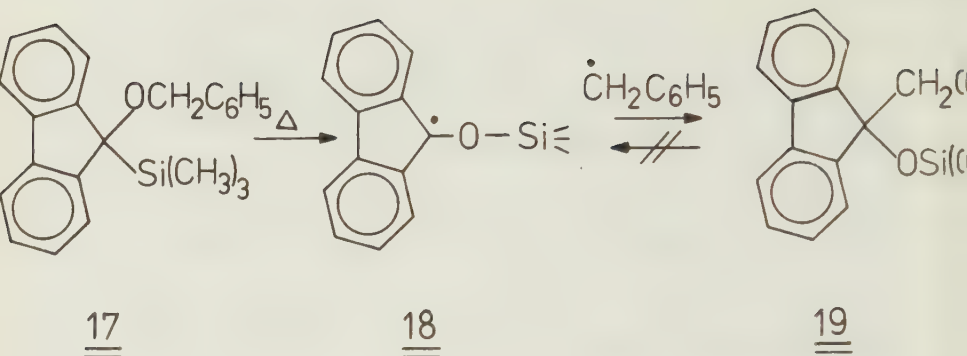
Bisher wurden folgende mechanistische Studien durchgeführt ¹²⁾:

1. Kreuzungsversuche zeigen, daß die Umlagerung bezüglich der Silylgruppe streng intramolekular abläuft, während die Benzylreste zum Teil intermolekular wandern.
2. Die Aktivierungsparameter betragen:
 $\Delta H^\ddagger = 32 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -9 \text{ Clausius}$
3. Die Hammett-Studie am Benzylrest spricht für einen kleinen polaren Effekt im Übergangszustand ($\rho = -0.92$), jedoch nicht für einen starken mesomeren Effekt.
4. Der Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ist sehr klein.

Während die obigen Beobachtungen für den postulierten Mechanismus sprechen, sind sie keineswegs beweiskräftig. Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war es nun, die auftretenden Radikale direkt nachzuweisen und durch Synthese von weiteren umlagerungsfähigen Verbindungen das Konzept der Homolyse unter anchimerer Beteiligung zu festigen. Insbesondere sollte geprüft werden, welche Gruppen R^1 und R^2 in 14 erforderlich sind, um Umlagerungen zu 15 beobachten zu können.

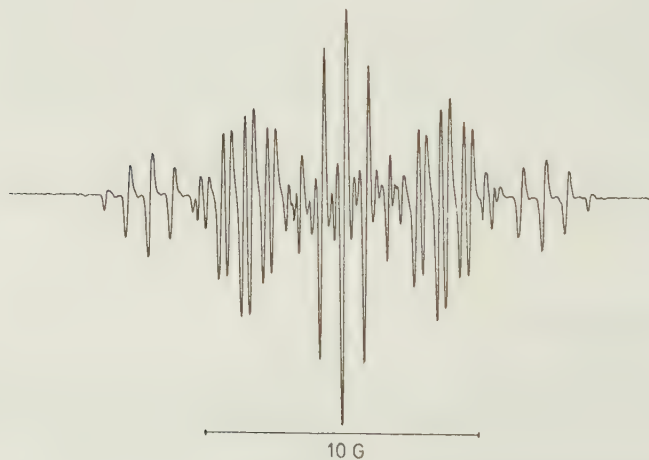
I.2 ESR-Versuche

Um einen direkten Beweis für das Auftreten von Ketylradikalen 18 zu erbringen, wurde die Umlagerung des Benzylethers 17 nach 19 ESR-spektroskopisch untersucht.

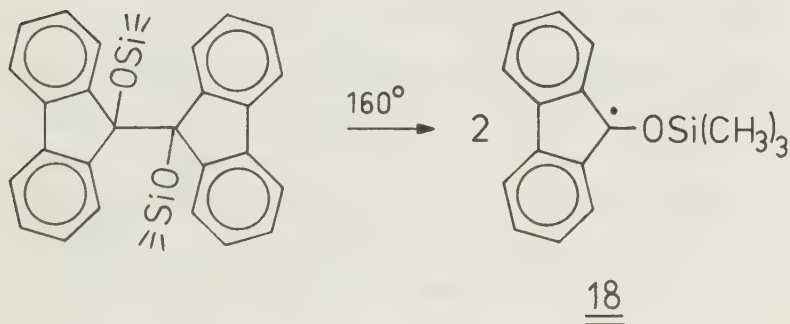


Die Thermolyse von 17 bei 180° C im ESR-Spektrometer ergab ein intensives und gut aufgelöstes Signal mit $a^h = 3.48, 0.83, 3.78$ und 0.83 G für die Kopplungen der Protonen in der 1, 2, 3 bzw. 4-Position des Fluorenylrestes (s. Bild 1).

Bild 1: ESR-Spektrum von 18



Diese Werte stimmen mit denen von Neumann ¹⁶⁾ überein, der das O-Silylketylradikal 18 auf unabhängigem Weg dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht hat:

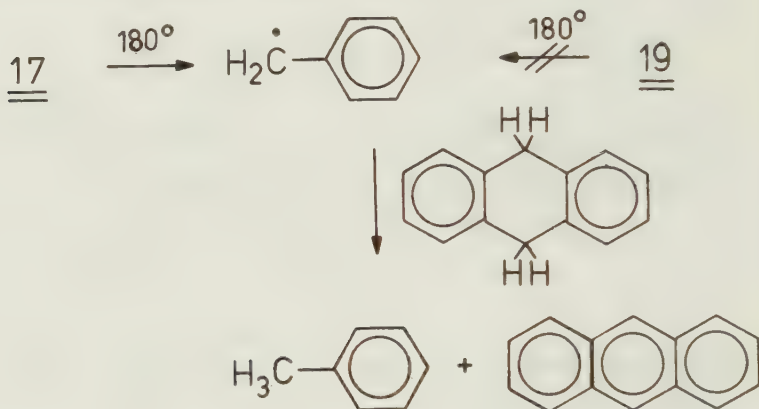


Um die mögliche Entstehung von 18 durch sekundäre Benzylradikalabspaltung aus 19 auszuschließen, wurde eine unabhängig synthetisierte Probe ¹²⁾ von 19 unter den gleichen Bedingungen untersucht. Bei 180° C trat kein ESR-Signal auf. Erst bei Temperaturen oberhalb 210° C erscheint ein schwaches Signal für 18. Dies ist jedoch nicht unerwartet, da bei solch hohen Temperaturen Homolysen unter Bildung von resonanzstabilisierten C-Radikalen gewöhnlich stattfinden ¹⁷⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Thermolyse von 17 tatsächlich zu dem schon früher postulierten Ketylradikal 18 führt ¹³⁾, obgleich naturgemäß keine quantitativen Aussagen möglich sind.

1.3. Abfangversuche mit 9,10-Dihydroanthracen

Da 9,10-Dihydroanthracen als wirksamer Wasserstoffdonator bei Radikalreaktionen bekannt ist ¹⁸⁾, wurde der Benzylether 17 in Gegenwart von einem Überschuß an 9,10-Dihydroanthracen thermolysiert, in der Hoffnung, die vermutlich entstehenden Benzylradikale damit abfangen zu können.



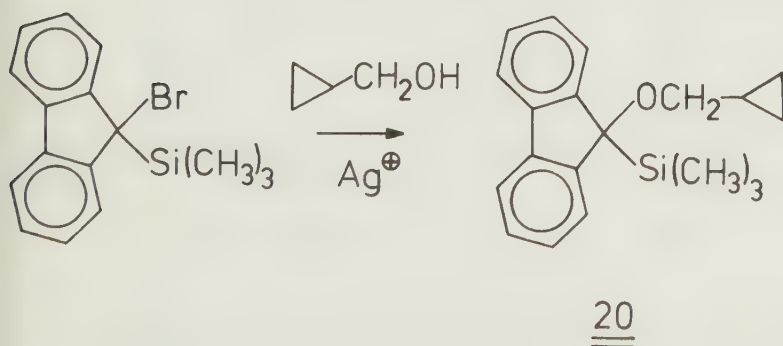
Tatsächlich konnte man beim Erhitzen von 17 (6 Stunden bei 180°C) mit unterschiedlichen Mengen an 9,10-Dihydroanthracen bis zu 59 % Toluol und 40 % Anthracen bezogen auf 17 nachweisen *).

Zu diesem Abfangexperiment wurden zwei Kontrollversuche durchgeführt. Es ließ sich kinetisch nachweisen, daß die Zugabe des Abfängers keinen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit hat. Damit kann man eine direkte Reaktion von 17 mit 9,10-Dihydroanthracen ausschließen. Ebenfalls konnte das mögliche Zustandekommen der Toluolbildung durch reversible Abspaltung von Benzylradikalen aus 19 durch einen zweiten

*) Es entstehen noch weitere, nicht näher untersuchte Produkte.

Kontrollversuch ausgeschlossen werden. Die Thermolyse von 19 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen unter den gleichen Bedingungen ergab keine Reaktion bzw. führte nicht zum Auftreten von Toluol.

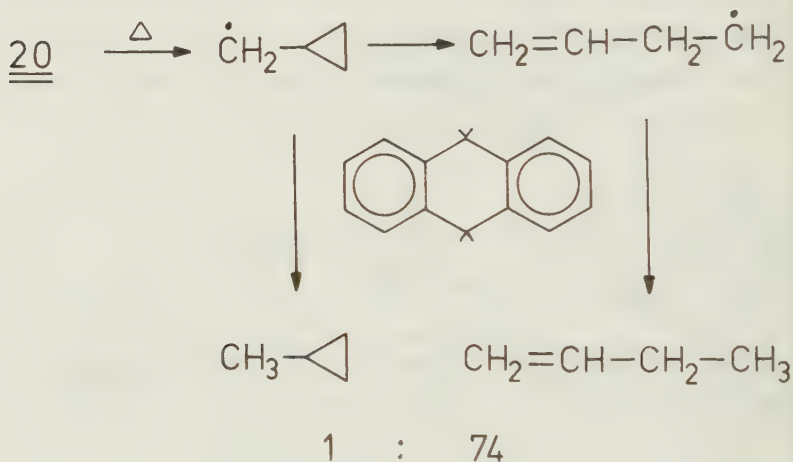
Dieser indirekte Nachweis für die Entstehung von Benzylradikalen ließ es als sinnvoll erscheinen, für einen weiteren Abfangversuch eine Verbindung thermolytisch einzusetzen, bei der die potentiell auftretenden Radikale charakteristische Gerüstumlagerungen eingehen. Das erfolgreiche Abfangen der umgelagerten Radikale wäre dann als zusätzliche Stütze für das allgemeine Reaktionsschema zu bewerten. Deshalb wurde der Cyclopropylmethylether 20 synthetisiert :



Nach Kochi ¹⁹⁾ lagern Cyclopropylmethylradikale sehr rasch in 3-Buten-1-yl-Radikale um, so daß bei einem Abfangversuch mit 20 sowohl Methylcyclopropan als auch 1-Buten als Abfangprodukte in Frage kommen.

Wie zu erwarten, erfordert die Thermolyse von 20 höhere Temperaturen als 17; sie verläuft unter Bildung von mehreren Produkten. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte u. a. die Anwesenheit von olefinischen Protonen *).

Für den Abfangversuch thermolysierte man 20 in Gegenwart von einem Überschuß an 9,10-Dihydroanthracen (5 Stunden bei 190°C). Mit Hilfe eines Gaschromatogramms ließen sich Methylcyclopropan ²⁰⁾ und 1-Buten im Verhältnis 1:74 nachweisen.



Dieser Versuch deutet auf das primäre Auftreten von Cyclopropylmethyl-Radikalen hin, die dann schnell die bekannte Gerüstumlagerung zum offenkettigen Isomeren erleiden. Die Gerüstumlagerung erfolgt schneller als die bimolekulare Radikalabstraktion mit 9,10-Dihydroanthracen.

*) Versuche zur Trennung schlugen fehl.

I.4. Weitere Synthesen und Thermolysen

Es stellte sich die Frage, welche Substituenten R^1 , R^2 und R^3 in 21 erforderlich sind, um thermische Umlagerungen nach 22 beobachten zu können. Tabelle 1 zeigt die schon früher synthetisierten Verbindungen 21).

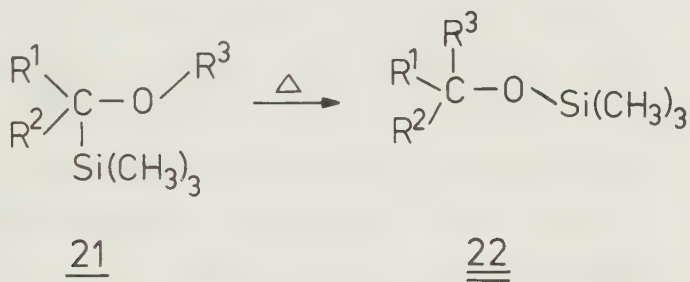
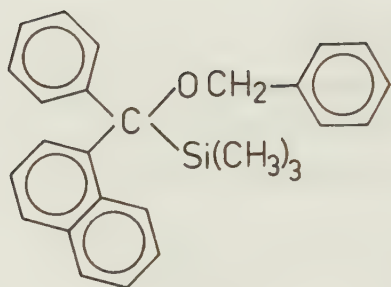


Tabelle 1: Von M. Kliment synthetisierte Verbindungen

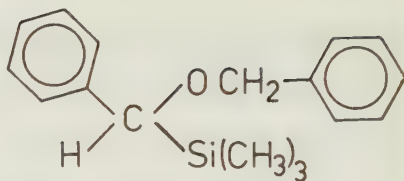
	R^1	R^2	R^3
a)	Phenyl	Phenyl	Benzyl
b)	2,2'-Biphenylylen		Benzyl
c)	2,2'-Biphenylylen		2-Furanmethyl
d)	2,2'-Biphenylylen		Methyl

I.4.1 Variation der Gruppen R^1 und R^2

Als Beispiele für andere Substituenten R^1 und R^2 wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

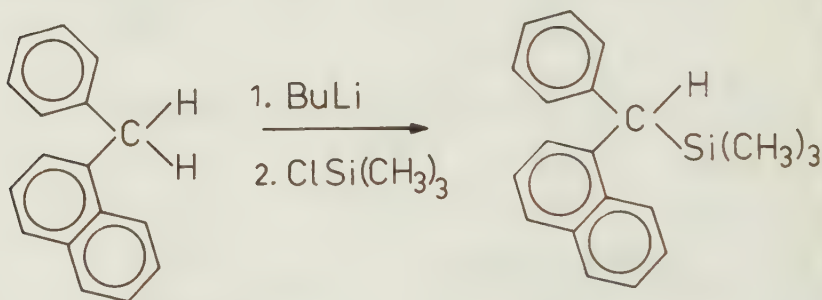


23

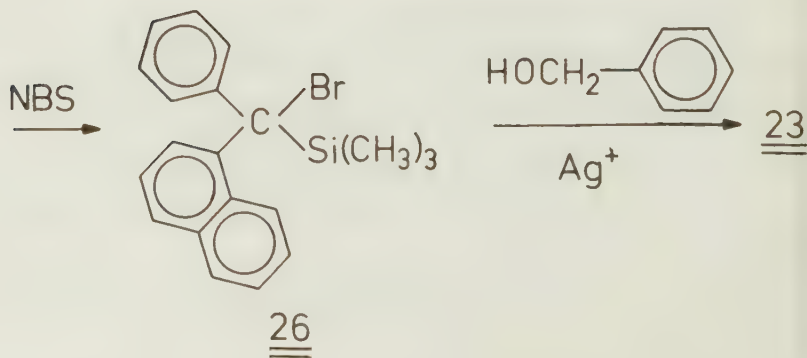


24

Die Synthese von 23 erfolgte auf dem gleichen Weg wie die der von M. Kliment hergestellten Verbindungen 21a-d:



25

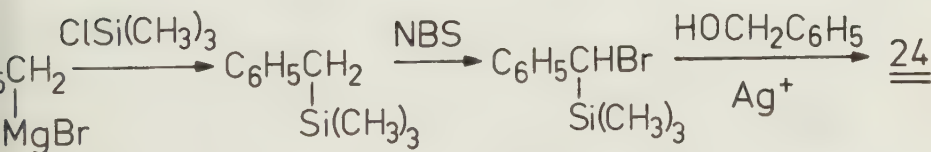


26

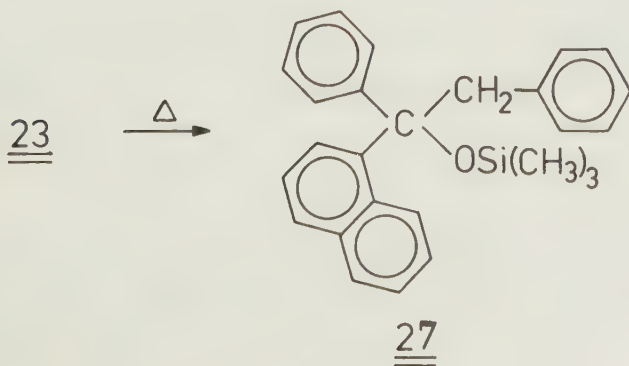
23

Phenyl-Naphtyl-Methan läßt sich leicht mit n-Butyllithium anionisieren und in guten Ausbeuten mit Trimethylsilylchlorid zu 25 umsetzen. Danach wird in der Benzylstellung mit NBS bromiert und 26 mit Benzylalkohol in Gegenwart von Silber-
ionen glatt zum gewünschten Produkt 23 umgesetzt.

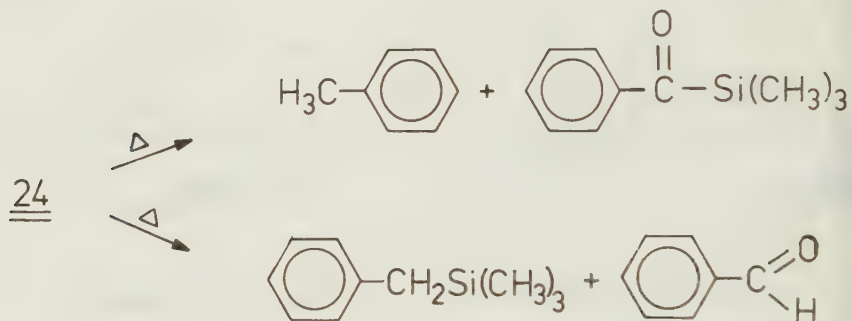
Die Synthese von 24 erfolgt über die Benzylgrignard-Verbindung²²⁾ zum Benzyltrimethylsilan, das dann ebenfalls mit NBS bromiert wird²³⁾ und wie 26 mit Benzylalkohol und Silbersulfat zu 24 reagiert.



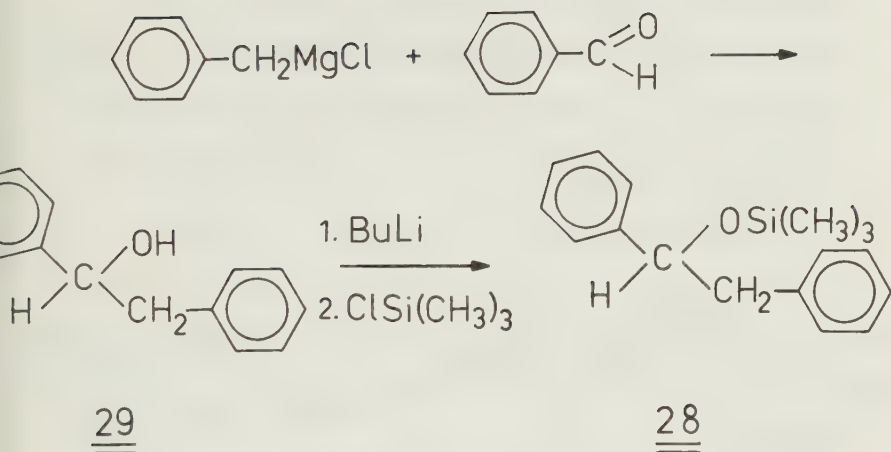
Thermolysiert man 23 in inerten Lösungsmitteln (Benzol) einige Stunden im Bereich 160-195° C, so entsteht das erwartete Umlagerungsprodukt 27 zu 85 %.



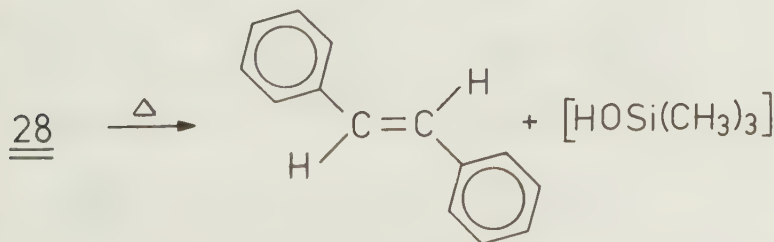
Im Gegensatz hierzu zeigt 24 unter den gleichen Bedingungen keine Umlagerung, sondern ist auch nach 24 Stunden bei 195° C völlig stabil. Wenn man 24 bei noch höheren Temperaturen (24 Stunden bei 240° C) thermolysiert, erhält man Zerfallsprodukte, jedoch nicht das Umlagerungsprodukt 28. Es konnten hierbei Benzyltrimethylsilan und Benzaldehyd sowie Toluol und Phenyltrimethylsilylketon in etwa gleichen Mengen nachgewiesen werden, woraus sich zwei β -Eliminierungen ableiten lassen:



Das formale Umlagerungsprodukt 28 wurde auf unabhängigem Weg synthetisiert. Die Benzylgrignardverbindung addiert an Benzaldehyd zum bekannten Alkohol 29, dieser wird dann mit n-Butyllithium anionisiert und mit Trimethylchlorsilan zum gewünschten Produkt 28 umgesetzt:



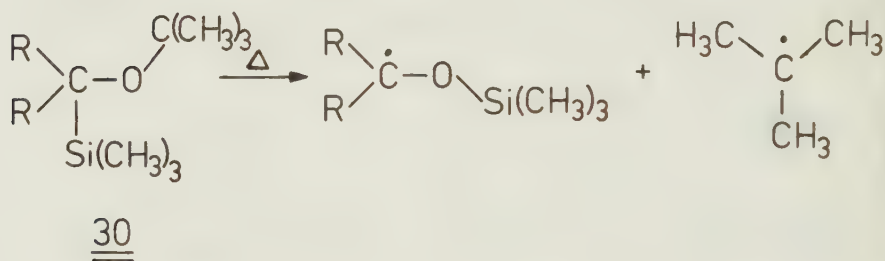
Wenn man 28 bei hohen Temperaturen thermolysiert (48 Stunden bei 240° C), findet auch hier eine Zerfallsreaktion statt, aber unter Bildung anderer Zersetzungsprodukte, nämlich trans-Stilben (100 % Ausb.) und Trimethylsilanol. Dies zeigt, daß 24 direkt in die oben angeführten Produkte übergeht.



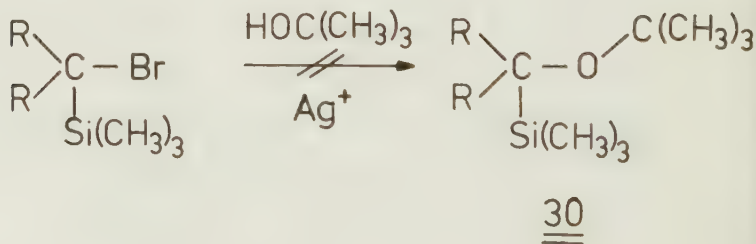
Aus diesen Beobachtungen kann man entnehmen, daß die theoretisch mögliche Umlagerung 24 → 28 langsamer abläuft, als die β-Eliminierungen.

I.4.2 Variation der Gruppe R³

Wie schon beschrieben (S. 12), läßt sich der Cyclopropylmethylether 20 ($R^3 = \text{CH}_2-\triangle$) glatt synthetisieren. Die Frage interessierte, ob der t-Butylether 30 ebenfalls darstellbar ist. Das thermische Verhalten von 30 wäre in mechanistischer Hinsicht interessant:



Alle Versuche zur Darstellung von 30 schlugen jedoch fehl, möglicherweise aus sterischen Gründen:



a) R = Phenyl

b) R + R = 2,2'-Biphenylylen

I.4.3 Kinetische Messungen

Die unterschiedlichen Umlagerungsgeschwindigkeiten von 21_a-c, 23 und 24 wurden durch kinetische Messungen quantitativ erfaßt. Dazu wurden benzolische Lösungen bei 182° C erhitzt und die Umlagerungen ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Das Geschwindigkeitsgesetz war in allen Fällen 1. Ordnung. Für die Thermolyse von 24 wurde ein unterer Wert der Umlagerungsgeschwindigkeit abgeschätzt, da die oben erwähnten β-Eliminierungen bevorzugt ablaufen. Die Werte für die relativen Geschwindigkeiten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Relative Umlagerungsgeschwindigkeiten

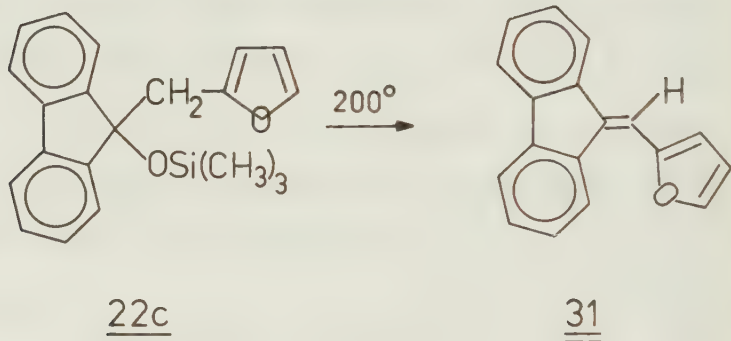
Umlagerung	$k_{rel} \pm 0.05$ (182° C)
<u>21_a</u> → <u>22_a</u>	0.3
<u>23</u> → <u>27</u>	0.9
<u>12_b</u> → <u>22_b</u>	1.0
<u>21_c</u> → <u>22_c</u>	0.2
<u>24</u> → <u>28</u> a)	$< 10^{-4}$

a) Da konkurrierende β-Eliminierungen bevorzugt ablaufen, stellt hier die k_{rel} -Angabe einen unteren Wert dar.

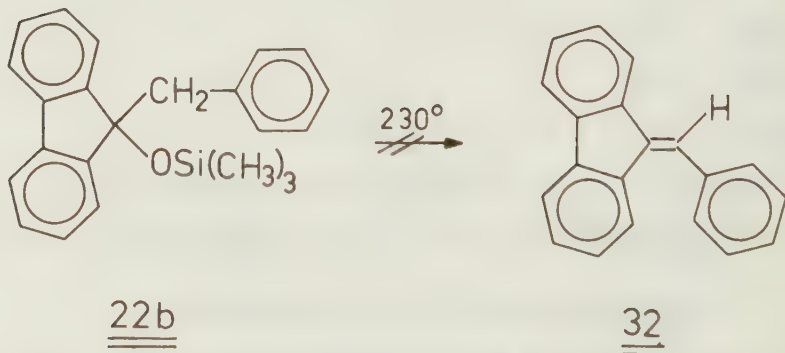
I.4.4 Thermische Stabilität der Umlagerungsprodukte

Wie erwähnt, erleidet 24 bei hohen Temperaturen eine β-Eliminierung zu trans-Stilben. Das analoge Verhalten konnte auch bei 22_c beobachtet werden und zwar unter milderer Bedingungen.

Erhitzte man 22c 3 Stunden bei 200° C, so wurde eine fast quantitative Silanol-Abspaltung unter Bildung von 31 festgestellt ¹²⁾.



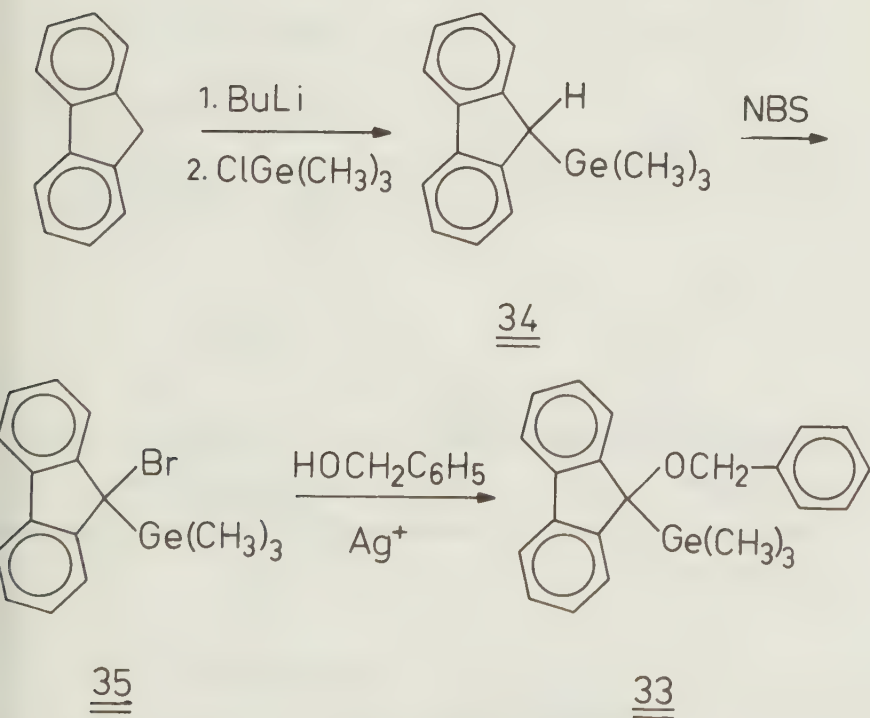
Im Gegensatz zu diesen Beispielen ist 22b unter den gleichen Bedingungen stabil.



Selbst nach 72 Stunden bei 230° C konnte kein 32 gefunden werden. Das unterschiedliche thermische Verhalten ist schwer zu begründen.

I.4.5 Ersatz von Silicium durch Germanium

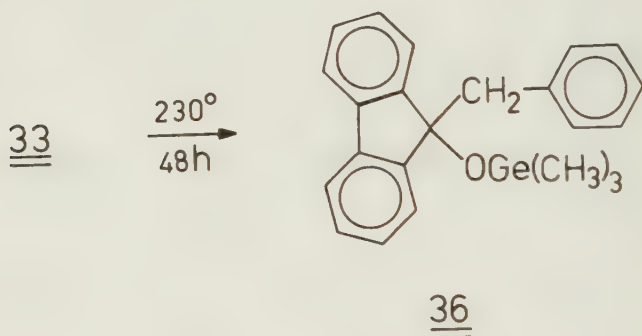
Nachdem man im Umlagerungssystem 21 → 22 verschiedene Gruppen für R^1 , R^2 und R^3 eingesetzt hatte, stellte sich die Frage, ob außer Silicium auch andere Reste wie z. B. Germanium Umlagerungen induzieren. Deshalb wurde die Synthese von 33 in Angriff genommen:



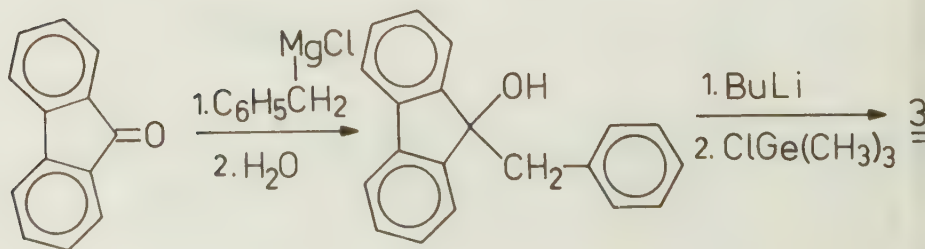
Fluoren wurde mit n-Butyllithium anionisiert und mit Trimethylgermanylchlorid zu 34 umgesetzt ²⁴⁾. 34 reagiert mit NBS zu 35, das dann mit Benzylalkohol und Silbersulfat

zum Ether 33 umgesetzt werden kann.

Die Germaniumverbindung 33 lagert unter den gleichen Bedingungen (160-190° C) wie bei der Thermolyse der entsprechenden Silylverbindung 21b nicht um. 33 ist unterhalb 200° C stabil. Erst beim Erhitzen auf 230° C lagert sie langsam in 36 um.



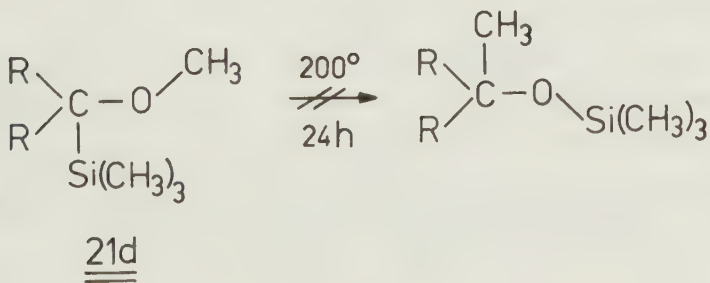
Die Umlagerung verläuft unter diesen drastischen Bedingungen jedoch nicht so glatt wie bei den bisher erwähnten Beispielen, sondern nur zu 66 %. Als Beweis wurde 36 auf unabhängigem Weg synthetisiert:



Man addierte die Benzylgrignardverbindung an Fluorenol, anionisierte den entstandenen Alkohol mit n-Butyllithium und konnte dann das Anion mit Trimethylgermanylchlorid zu 36 abfangen.

I.5 Diskussion

Die vorliegenden Beobachtungen zeigen zunächst einmal, daß die Anwesenheit von Silylgruppen (in eingeschränktem Maße auch Germanylgruppen) Voraussetzung für die Umlagerung ist. Daneben ist auch die Natur des Restes R^3 bzw. R^2 und R^1 von entscheidender Bedeutung. Während in der Fluorenylserie der Benzyl- 21b und 2-Furanylmethylether 21c mit vergleichbaren Geschwindigkeiten umlagern, ist der Methylether 21d thermisch stabil ¹²⁾:



$R + R = 2,2'$ -Biphenylylen

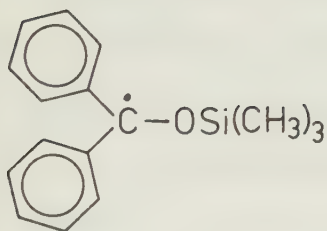
Erheblich langsamer als 21b und 21c reagiert der Cyclopropylmethylether 20. Diese Beobachtungen lassen sich mit einem konzertierten dyotropen Mechanismus nicht zwanglos erklären. Mit dem Konzept einer mehrstufigen Umlagerung unter Bildung

von Radikalen werden die Befunde jedoch verständlich, da Benzyl ²⁵⁾ - und 2-Furanylmethylradikale ²⁶⁾, in geringerem Maße auch Cyclopropylmethylradikale ²⁷⁾ durch Resonanz stabilisiert sind, während dies für Methylradikale nicht zutrifft:

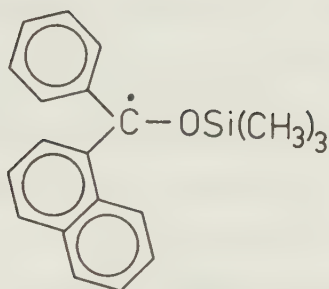


Hier zeichnet sich die Fähigkeit der einzelnen Reste ab, als radikalische Abgangsgruppe zu fungieren.

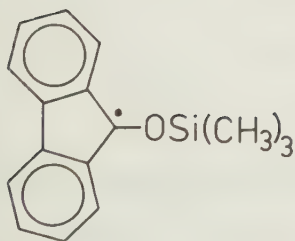
Um den Einfluß der Substituenten R^1 und R^2 zu erklären, muß man sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse heranziehen. 21a ($R^1=R^2$ =Phenyl), 23 (R^1 = Phenyl, R^2 = 1-Naphtyl) und 21b ($R^1 + R^2$ = 2,2'-Biphenylen) lagern mit vergleichbaren Geschwindigkeiten um. Bei den als reaktive Zwischenstufen auftretenden Ketylradikalen ist bei 37 und 38 wegen der Verdrillung der Arylreste eine geringere mesomere Stabilisierung zu erwarten als bei 18.



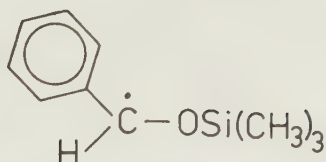
37



38



18

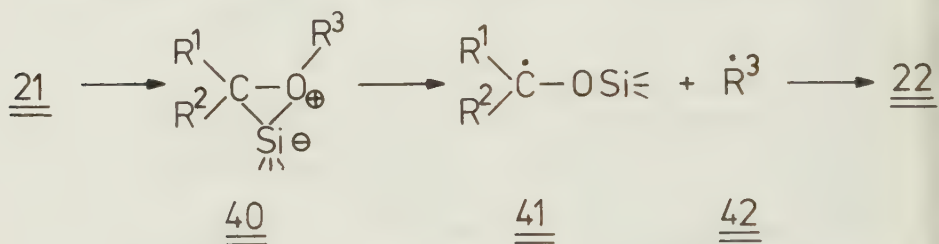


39

Andererseits ist die Anhäufung räumlich anspruchsvoller Gruppen am tertiären C-Atom bei den Ausgangsverbindungen 21a und 23 am größten, so daß beim Übergang in die Ketylradikale eine größere sterische Beschleunigung gegenüber 21b resultiert. Daher lagert auch 23 schneller ($k_{23}/k_{21a} = 3,5$) um als 21a, weil hier eine Phenylgruppe durch die größere Naphtylgruppe substituiert ist. Die Effekte sind jedoch

relativ klein. Im Falle von 24, das gegenüber 21a statt einer Phenylgruppe ein Wasserstoffatom enthält, läßt sich die dramatische Erhöhung der thermischen Stabilität durch eine erschwerte homolytische Spaltung erklären, da das potentiell auftretende Radikal 39 gegenüber 37, 38 und 18 nur durch eine Phenylgruppe stabilisiert ist.

Alle Beobachtungen sind mit der ursprünglich postulierten Nachbargruppenbeteiligung der Silylgruppe zu vereinbaren:



Der Silylrest wandert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum Sauerstoff unter Bildung der kurzlebigen reaktiven Zwischenstufe 40 mit Dreiringstruktur *) (die ja auch bei den dyotropen konzertierten Umlagerungen eine entscheidende Rolle spielt ²⁸⁾) und bewirkt dadurch eine Schwächung der R³-O-Bindung. Daran schließt sich die rasche homolytische Fragmentierung an und führt zur vollständigen Bildung der starken Si-O-Bindung ^{30,31)} (110-130 kcal/mol) sowie zur Freisetzung der resonanzstabilisierten Radikale 41 und 42, die dann zum Umlagerungsprodukt 22 kombinieren. Die Bildung des pentakoordinierten Teilchens 40 ^{32,33)} wird durch die p_π-d_π-Wechselwirkung ^{34,35)} ermöglicht

*) Kwart hat kürzlich bei der thermischen Umlagerung von α-Silylketonen in Silylenolether geschwindigkeitsbestimmende Si-O-Koordinierung unter Bildung eines Vier-rings wahrscheinlich gemacht ²⁹⁾.

da Silicium über leere d-Orbitale der richtigen Symmetrie verfügt. Hiermit ist auch die Intramolekularität der Silylgruppenwanderung und die negative Aktivierungsentropie zu erklären, da in 40 Freiheitsgrade eingeschränkt werden ³⁶⁾. Der kleine ρ -Wert der Hammett-Studie (s. S. 7) und die geringe Solvensabhängigkeit stehen damit ebenfalls im Einklang.

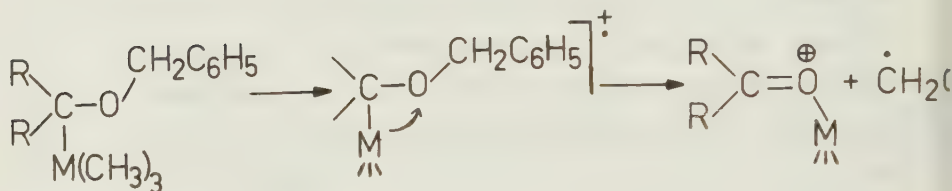
Der Zerfall von 40 in die Radikale 41 und 42 wird durch die ESR-Untersuchung und die Abfangversuche mit 9,10-Dihydroanthracen bewiesen. Dieser Zerfall findet nur dann rasch statt, wenn beide Radikale resonanzstabilisiert sind. Ist dies nicht der Fall, wie beim Methylether 21d oder beim mono-Phenyl-Derivat 24, dann würde der Zerfall über eine zusätzliche Energiebarriere erfolgen müssen. Deshalb findet in diesen Fällen eine Rückreaktion von 40 nach 21 statt, wobei 24 dann bei erhöhten Temperaturen eine β -Eliminierung erleidet, während 21d unverändert bleibt.

Im Rahmen des obigen Konzepts wird auch die deutliche Abnahme der Umlagerungsgeschwindigkeit beim Ersatz des Trimethylsilylrestes durch die Trimethylgermylgruppe verständlich. Die treibende Kraft, nämlich die Bildung einer starken neuen Bindung, ist im Falle von Germanium wesentlich kleiner ³¹⁾:

$D_{\text{Ge-O}} = 85 \text{ kcal/mol}$ im Vergleich zu

$D_{\text{Si-O}} = 110-120 \text{ kcal/mol}$.

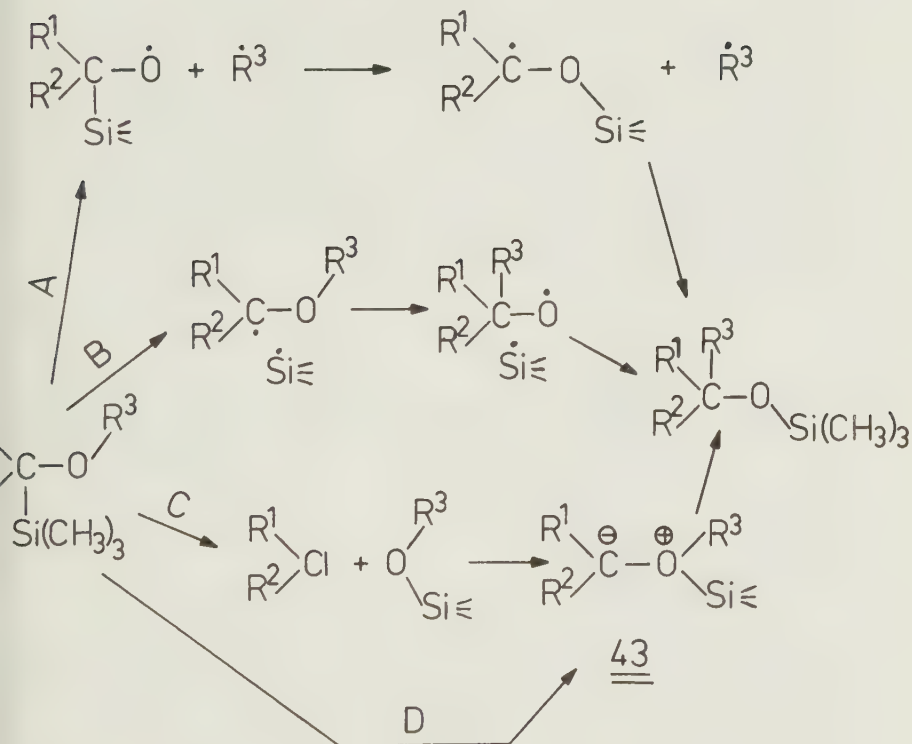
Erwähnenswert ist weiterhin, daß bei den Verbindungen vom Typ 21 (auch bei Germaniumderivaten), nicht aber beim t-Butylanalogen 16, ähnliche anchimere Effekte im Massenspektrometer auftreten ^{37,38}, was auf eine Korrespondenz zwischen thermischem und elektronenstoßinduziertem Verhalten hinweist:



M = Si, Ge

Während das Konzept der anchimeren Unterstützung den bisherigen Beobachtungen gerecht wird, ist eine kurze Diskussion der Alternativ-Mechanismen nützlich.

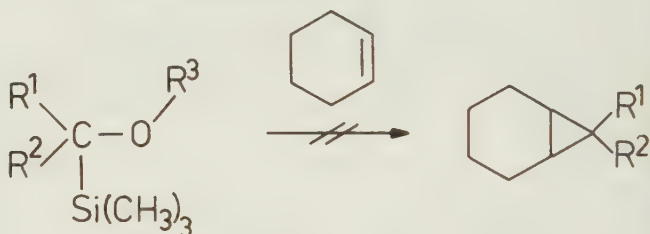
Schema 2: Alternativ-Mechanismen



Weg A beinhaltet die homolytische Spaltung der O-R³-Bindung ohne Nachbargruppeneffekt. Er ist kaum mit der geringen Aktivierungsenergie am Fluorenylsystem ($E_a = 32$ kcal/mol) und der negativen Aktivierungsentropie ($\Delta S^\ddagger = -8.6$ e.u.) zu vereinbaren. Weg B stellt ebenfalls eine Homolyse dar.

Gegen ihn spricht die strenge Intramolekularität der Si-Wanderung, ferner die plausible Annahme, daß die primär entstehenden C-Radikale eher in Ketone zerfallen dürften (d. h. keine R^3 -Umlagerungen eingehen).

Entlang Weg C entstehen Carbene, die sich an die Silylether addieren unter Ylidbildung 43. Dieser Mechanismus vermag nicht die strenge Intramolekularität der Si-Wanderung zu erklären. Ferner führten Carben-Abfangversuche mit Cyclohexen zu keinen Carbenaddukten ¹²⁾:

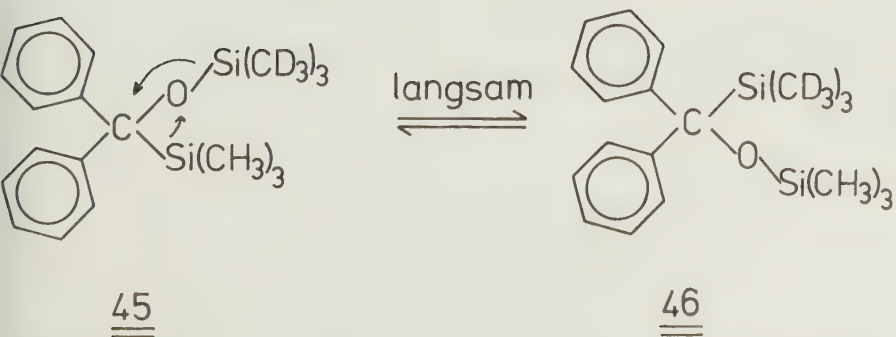
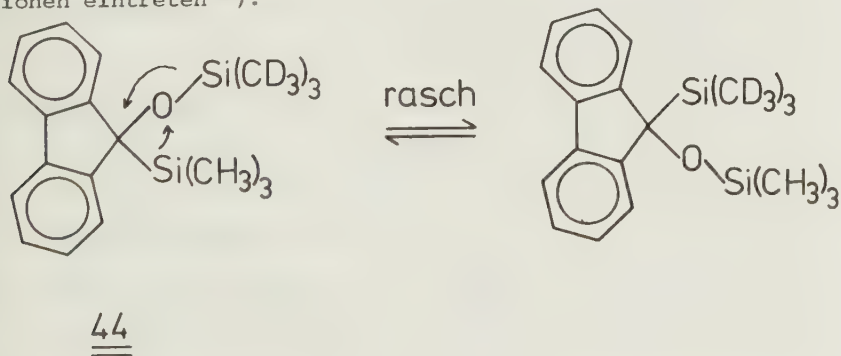


$R^1 + R^2 = 2,2'$ -Biphenylylen

$R^3 =$ Benzyl, Methyl

Prinzipiell schwieriger zu widerlegen ist Weg D. Er stellt ebenfalls einen Nachbargruppeneffekt dar, bei dem die reaktive Zwischenstufe ein Sauerstoffylid 43 ist. Im Gegensatz zur oben postulierten Zwischenstufe mit Dreiringstruktur 40, besteht im Ylid 43 keine Bindungsbeziehung zwischen Silicium und Kohlenstoff. Allerdings wird durch den Ylid-Mechanismus die hohe thermische Stabilität des Methylethers 21d nicht verständlich. Sauerstoffylide 43 - auch mit $R^3 =$ Methyl - müßten bei $200^\circ C$ Zerfallsreaktionen eingehen.

Gegen Weg D (bzw. Weg C) spricht schließlich die Beobachtung, daß die verwandten konzentrierten dyotropen Valenzisomerisierungen von (Silyl)methyl-silylethern ausgeprägte stereo-elektronische Effekte zeigen ^{12,28}, im Gegensatz zu den hier beschriebenen Umlagerungen. So lagern Verbindungen mit flachen Gerüsten wie der Fluorenyltyp 44 im Bereich 150-180° C glatt um. Sterisch anspruchsvolle Systeme wie der Benzhydryltyp 45 reagieren dagegen bei diesen Temperaturen gar nicht. Erst unter drastischen Bedingungen (> 230° C) läßt sich ein langsamer Austausch erzwingen, wobei gleichzeitig Nebenreaktionen eintreten *):

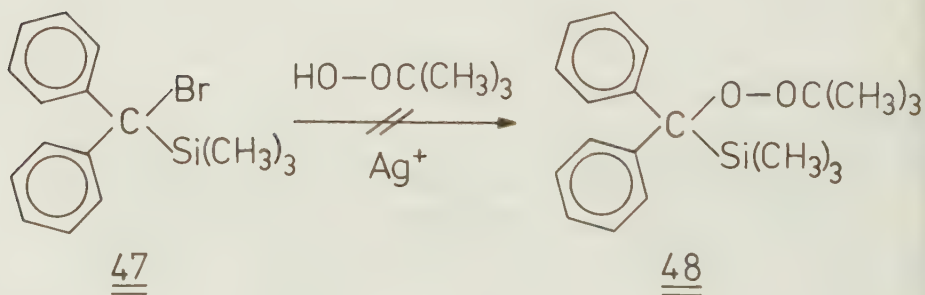


*) Das Gleichgewicht 45 ⇌ 46 wird in diesem Fall nicht eingestellt.

Diese Ergebnisse sind mit einem Carben- oder Ylid-Mechanismus analog Weg C bzw. D nicht zu vereinbaren. Plausibel ist die geschwindigkeitsbestimmende Komplexierung analog zu 40, wobei die rasche Wanderung des zweiten Silylrestes im Falle von 45 aus sterischen Gründen gestört ist. Bei Benzylethern treten diese Effekte nicht auf, da eine energetisch günstige Homolyse unter Benzylradikal-Bildung erfolgt. Deshalb reagieren Benzhydryl- und Fluorenyl-Derivate etwa gleich schnell.

I.6 Versuche zur Darstellung von (Diphenyl-trimethylsilyl)-methyl-t-butyl-peroxid

Peroxide vom Typ 48 stellen ebenso wie die Ether 21 potentiell umlagerungsfähige Systeme dar. Da die Spaltung der relativ schwachen O-O-Bindung leichter erfolgt als die einer C-O-Bindung, ist zu erwarten, daß 48 unter vergleichsweise milden Bedingungen Umlagerungen eingehen kann. Aus diesem Grund wurde versucht, das Peroxid 48 darzustellen:

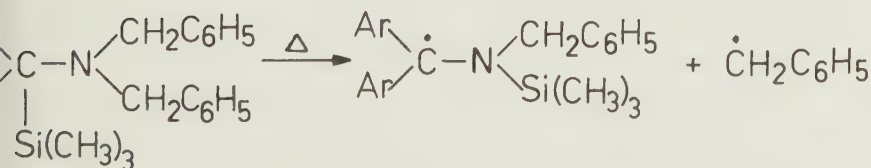


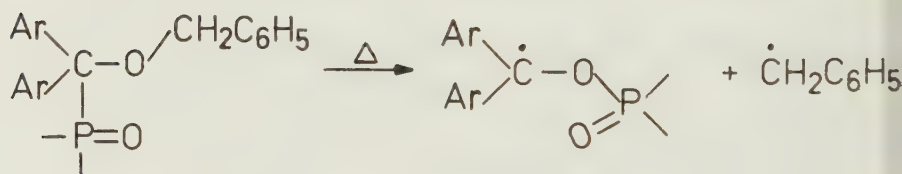
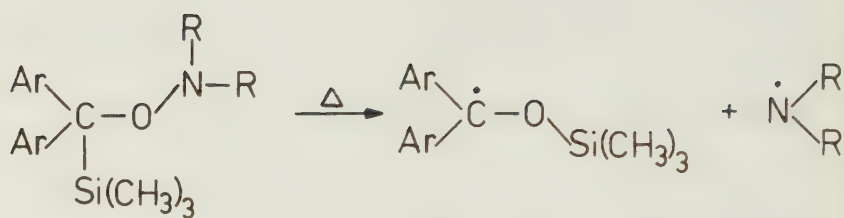
Alle Versuche zur Darstellung von 48 schlugen jedoch fehl. Das Bromid 47 reagiert beim Erhitzen mit t-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Silberionen explosionsartig, während ohne Zugabe von Silbersulfat keine Reaktion zu 48 stattfindet.

I.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden mechanistischen Ergebnisse zur Umlagerung von Alkyl-silylmethyl-ethern sind umfangreich. Danach scheint eine Homolyse unter anchimerer Beteiligung von Silyl- bzw. Germylgruppen vorzuliegen. Koordinationseffekte und daher d-Orbitale spielen die entscheidende Rolle. In diesem Sinne besteht eine gewisse Verwandtschaft zu den von Martin untersuchten Thermolysen von Perestern (s. S. 3). Allerdings verlaufen Martins Homolysen nicht unter Wanderung der assistierenden Gruppe; ferner handelt es sich um die Spaltung der weitaus schwächeren O-O-Bindung.

Was die Erweiterung des in dieser Arbeit beschriebenen Konzepts angeht, so kommen z. B. folgende Systeme in Frage:

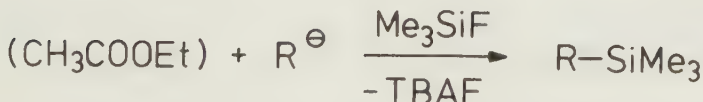
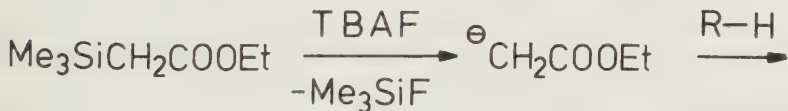




II Fluorid-katalysierte Umlagerungen

II.1. Einleitung

Die Silylgruppenabspaltende Wirkung von Fluoridionen bei deren Einsatz in molaren Mengen, z. B. zur Spaltung von Silylethern in Alkohole bei Raumtemperatur, ist seit einiger Zeit bekannt ³⁹⁾. Z. B. fand I. Kuwajima vor kurzem, daß Ethyltrimethylsilylacetat in Verbindung mit katalytischen Mengen Tetra-n-butylammoniumfluorid (TBAF) ein sehr gutes Silylierungsmittel darstellt ⁴⁰⁾.

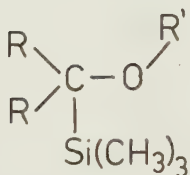


Mit diesem Agens läßt sich z. B. Phenylacetylen in 88 %-iger Ausbeute bei Raumtemperatur zum 1-Phenyl-2-Trimethylsilylacetylen silylieren, das dann wiederum mit TBAF als Katalysator unter milden Bedingungen an Carbonylverbindungen addiert werden kann ⁴¹⁾.

Diese Beobachtungen führten zu der Vermutung, daß sich TBAF vielleicht auch als Katalysator für die Umlagerungen von Allyl- und Benzyl-(silylmethyl)-ethern erfolgreich einsetzen ließe.

II.2 Fluorid-katalysierte Umlagerungen von Allyl-, Benzyl-(silylmethyl)- und Benzyl-(germanylmethyl)-ethern

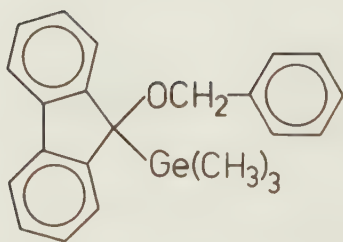
Es wurden benzolische Lösungen von verschiedenen Ethern 49 und 33 mit 5 bis 10 Mol % TBAF bei Raumtemperatur umgesetzt.



49

49: R + R' = 2,2'-Biphenylylen

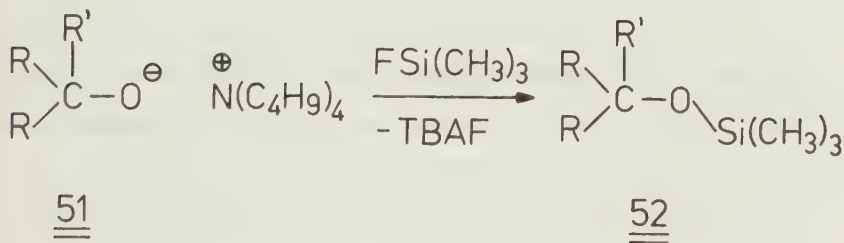
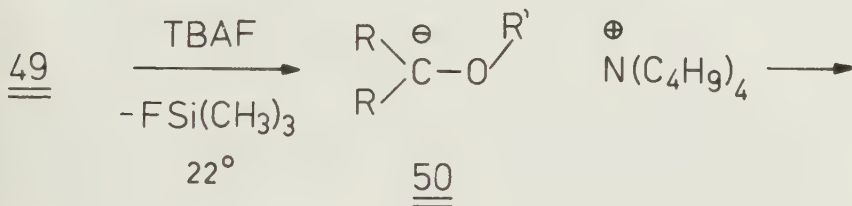
- R' = a) Allyl
b) 1,1-D₂-Allyl
c) Benzyl
d) D₉-Trimethylsilyl
e) Methyl
f) Ethyl



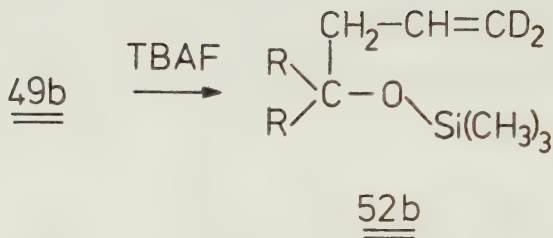
33

Im Falle von 49a,b,c und 33 erhielt man innerhalb von 10 Minuten die jeweiligen Umlagerungsprodukte 52 bzw. 36, und zwar in folgenden Ausbeuten: 52a,b zu 80 %, 52c zu 65 % und 36 zu 35 %.

Die Umlagerungen werden vermutlich durch den nucleophilen Angriff des Fluoridions am Silicium (bzw. Germanium) unter Freisetzung des resonanzstabilisierten Anions 50 und Trimethylsilylfluorid (bzw. Trimethylgermylfluorid) eingeleitet.



50 lagert dann in einer Wittig-Umlagerung ^{42,43)} zu 51 um, und bei der folgenden Silylierung zum Umlagerungsprodukt 52 wird der Katalysator TBAF wieder freigesetzt. Zur Stereochemie der Umlagerung 49b → 52b ist zu sagen, daß hierbei ausschließlich das Produkt mit Allylumkehr entsteht, im Gegensatz zur Thermolyse, bei der wegen des gleichzeitigen konzertiert dyotropen und radikalischen Ablaufs 80 % Allylumkehrung festgestellt wurde ¹⁰⁾.



Im Fall von 49d findet mit TBAF keine Umlagerung statt. Hier werden die Silylgruppen abgespalten unter nahezu quantitativer Bildung von Fluorenon (24 Stunden bei Raumtemperatur). Der Mechanismus ist nicht klar.

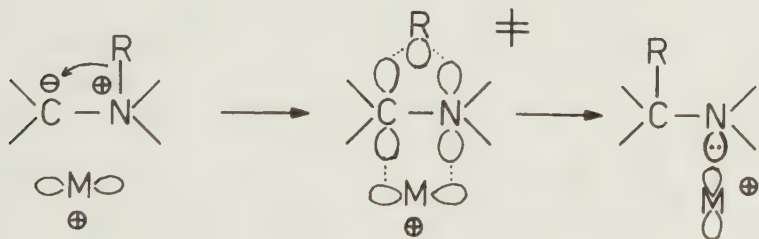
Bei 49e,f kann ebenfalls nur Zersetzung unter Abspaltung der Silylgruppen und keine Umlagerung zu 52 festgestellt werden. Möglicherweise verlaufen konkurrierende Zersetzungsreaktionen rascher ab als die Wittig-Umlagerungen. Es ist bekannt, daß Wittig-Umlagerungen mit Benzyl- und Allylgruppen besonders glatt ablaufen ⁴³⁾.

II.3 Diskussion

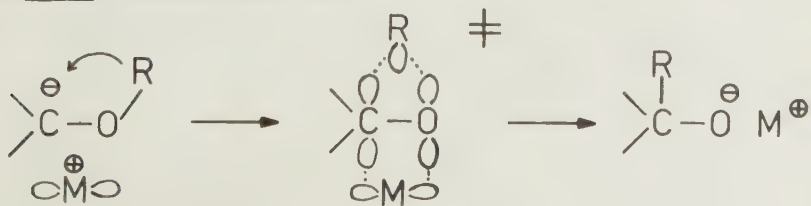
Die Ergebnisse zeigen die ausgeprägte Eigenschaft der Fluoridionen, als Katalysator bei der Umlagerung von einigen siliciumsubstituierten Ethern 49 (und in geringerem Ausmaß auch beim germaniumsubstituierten Ether 33) in Silylether 52 zu fungieren. Sie sind in der Lage, Umlagerungen, die thermisch erst oberhalb 160° C (bzw. 220° C) stattfinden, schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten ablaufen zu lassen.

Die Beobachtungen leisten gleichzeitig einen Beitrag zum Mechanismus der Wittig-Umlagerung. 50 → 51 sind die ersten Beispiele für Wittig-Umlagerungen, die ohne Anwesenheit von Metallgegenionen (z. B. Li^+ oder K^+) ablaufen.

Abgesehen von der eindeutig konzertierten symmetrie-erlaubten Allylgruppenwanderung, wurden für andere Gruppen diverse Mechanismen vorgeschlagen, u. a. zweistufige radikalische Prozesse ⁴³⁾. Konzertierte 1,2-Verschiebungen zum carbanionischen Zentrum stellen thermisch verbotene $[\sigma^2_s + \omega^2_s]$ -Prozesse ⁴⁴⁾ dar (z. B. Wittig-, Meisenheimer-, Stevens-Umlagerung). Woodward und Hoffmann ⁴⁵⁾ erkannten erstmals, daß Metallionen (die auch bei Yliden anwesend sind) mit leerem p-Orbital durch Komplexierung bindungsmäßig teilnehmen können, so daß ein thermisch erlaubter Prozeß resultiert:



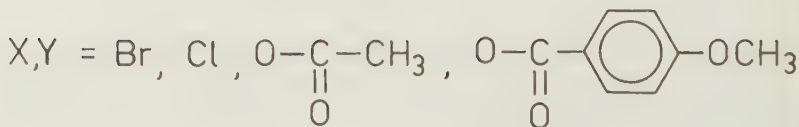
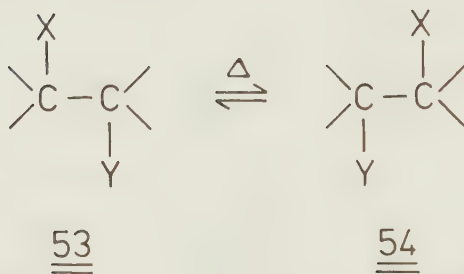
Eine analoge Komplexierung ist bei der Wittig-Umlagerung denkbar. Die vorliegenden Ergebnisse beweisen jedoch, daß dies keine Voraussetzung ist.



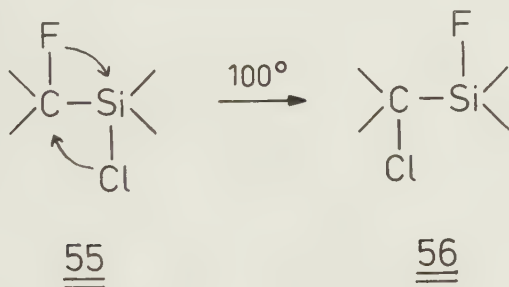
III Umlagerungen mit Silicium und Kohlenstoff als stationären Atomen: Thermolyse von (Silyl) methyl-acetaten

III.1 Einleitung

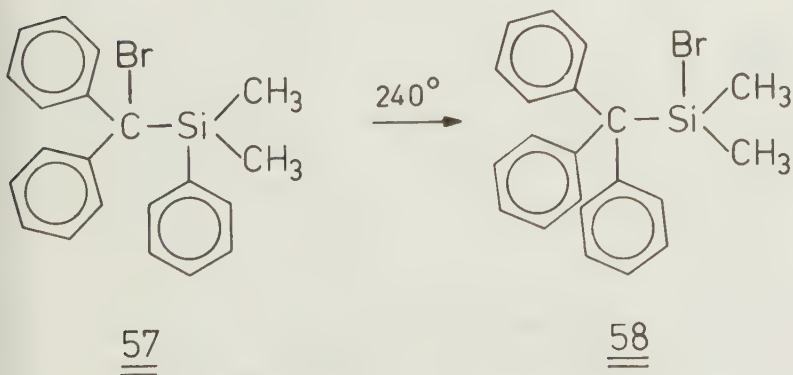
Seit vielen Jahren werden 1,2-Austauschreaktionen des Typs 53 → 54 untersucht ⁴⁶⁾. Formal handelt es sich hierbei um dyotrope Umlagerungen. Sie verlaufen jedoch mehrstufig unter Beteiligung von Carbenium-Ionen. In der neuesten Arbeit von D. H. R. Barton wurde Intermolekularität nachgewiesen ⁴⁶⁾. In den Arbeiten von King ⁴⁷⁾ und Pews ⁴⁸⁾ erwiesen sich Halogene und Acetatgruppen als umlagerungsfähig.



In der Silicium-Chemie sind vereinzelte Beispiele für analoge Prozesse bekannt. Die Arbeiten beschränken sich jedoch auf die Beschreibung der präparativen Umwandlung, so daß in mechanistischer Hinsicht noch keine Ergebnisse vorliegen. So berichtet z. B. Haszeldine ⁴⁹⁾, daß Halogen-Halogen-Austausch gemäß 55 → 56 glatt abläuft:

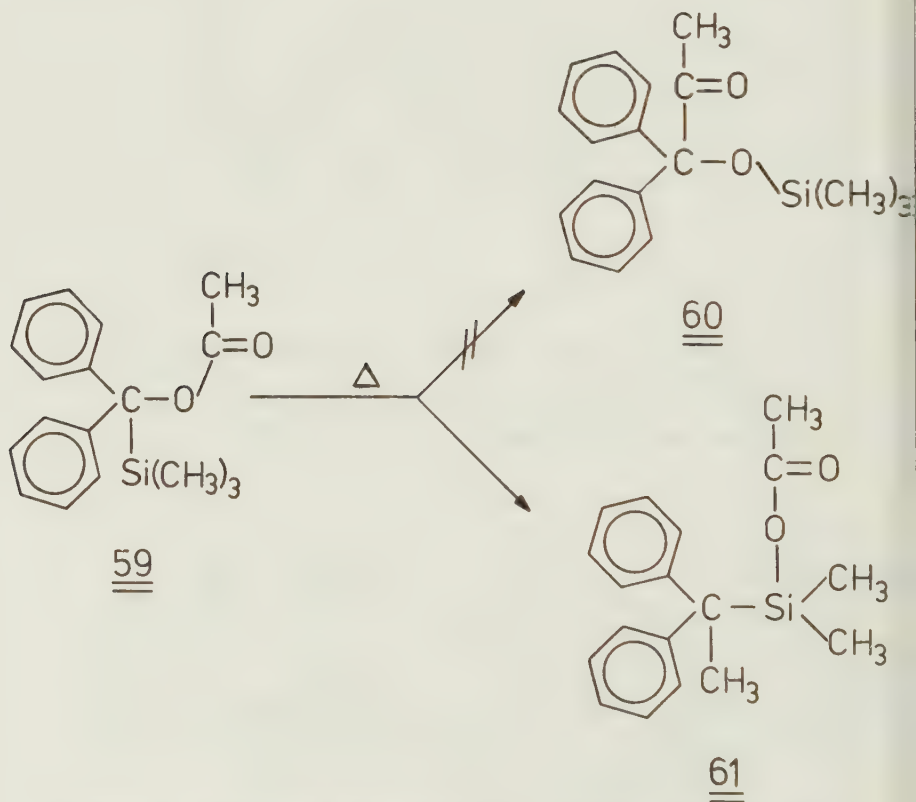


Eng verwandt ist die von Fleming ⁵⁰⁾ beschriebene Phenyl-Brom-Umlagerung 57 → 58. Ähnliche Prozesse mit anderen nucleofugen Abgangsgruppen beschreibt Brook ⁵¹⁾.



Es lag nahe, Umlagerungen des obigen Typs mechanistisch zu untersuchen. Gewählt wurden Verbindungen mit Acetatresten als nucleofuge Abgangsgruppe 59.

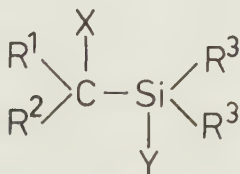
Grundsätzlich sind zwei verschiedene formal dyotrope Prozesse denkbar, die zur Bildung einer starken Si-O-Bindung führen:



Tatsächlich lagert 59 beim Erhitzen in Benzol auf 160-200° C um, und zwar wird dabei nur das Produkt 61 gebildet mit

Silicium als stationärem Atom, während ein Silyl-Acyl-Austausch zu 60 nicht stattfindet.

Aufgrund dieses Befundes wurden nun gezielt Verbindungen des Typs 62 mit verschiedenen wanderungsfähigen Gruppen X und Y synthetisiert und umgelagert.

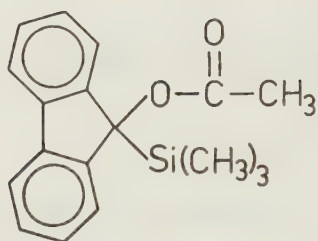


62

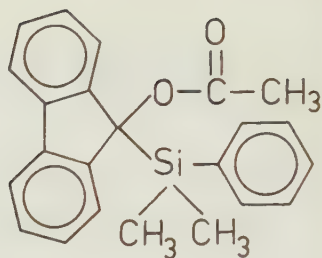
Zur Aufklärung des Mechanismus der Umlagerung wurden kinetische Methoden (Messung der Aktivierungsparameter, Isotopeneffekte) angewandt, sowie Lösungsmittelleffekte und Kreuzungsversuche durchgeführt.

III.2 Synthesen

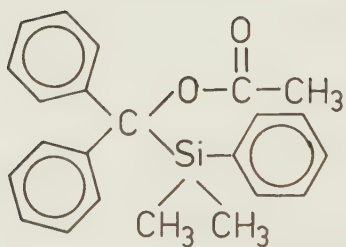
Als potentiell umlagerungsfähige Verbindungen wurden neben 59 folgende Substanzen dargestellt:



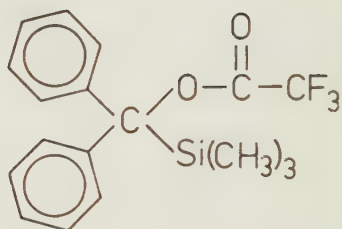
63



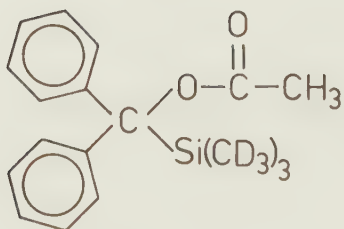
64



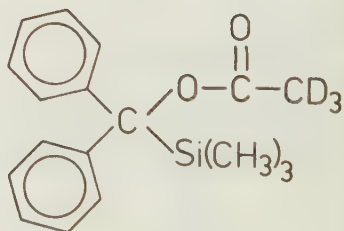
65



66

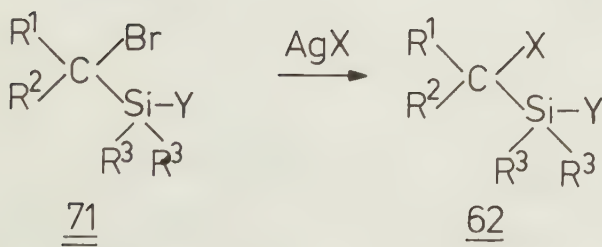
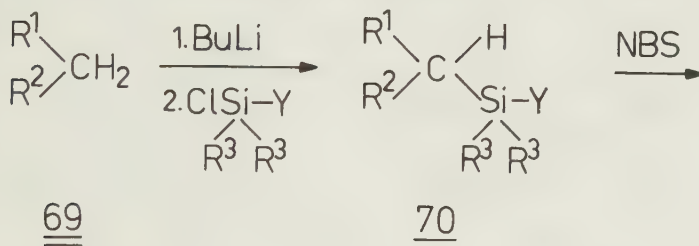


67



68

Der Syntheseweg zu diesen Verbindungen war der gleiche wie bei 59:



$\text{R}^1, \text{R}^2 = 2,2'\text{-Biphenylylen}$

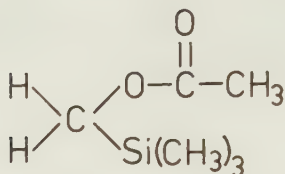
$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Phenyl}, \text{R}^3 = \text{CH}_3 (\text{CD}_3), \text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3 (\text{CD}_3),$

$\text{X} = \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 (\text{CD}_3), \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$

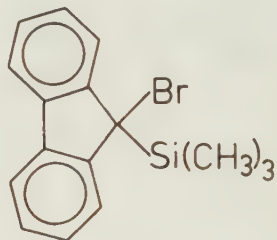
Man anionisierte die jeweilige Ausgangsverbindung 69 mit n-Butyllithium in THF, setzte mit dem entsprechenden Chlorsilan zu 70 um und bromierte in Benzylstellung mit NBS zum Bromid 71. Dieses wurde dann mit Silberacetat, Silbertrifluoracetat ⁵²⁾ oder Silbertrideuteroacetat ⁵³⁾ meist ohne Lösungsmittel zum gewünschten Produkt umgesetzt.

III.3. Thermolysen

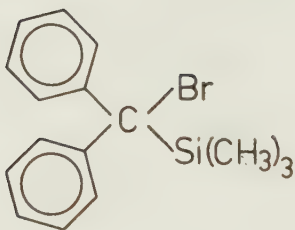
Außer den in III.2 beschriebenen Verbindungen wurden auch folgende bekannten Substanzen thermolytisch untersucht:



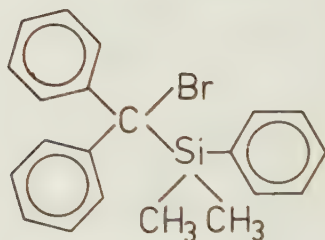
72



73⁵⁴⁾

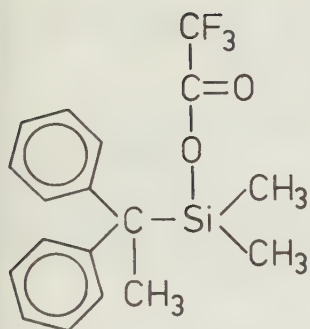


74

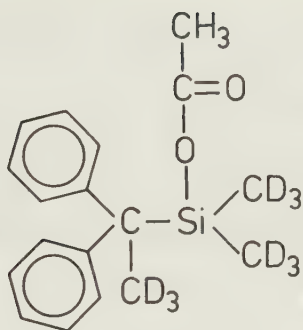


57

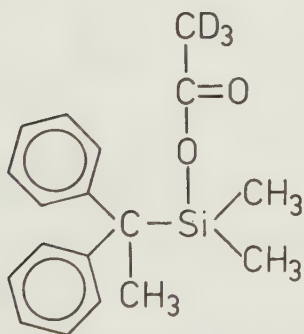
Die Verbindungen 59, 66, 67 und 68 lagern in benzolischer Lösung beim Erhitzen auf 160-200° C praktisch quantitativ in die jeweiligen Umlagerungsprodukte 61, 75, 76, bzw. 77 um:



75

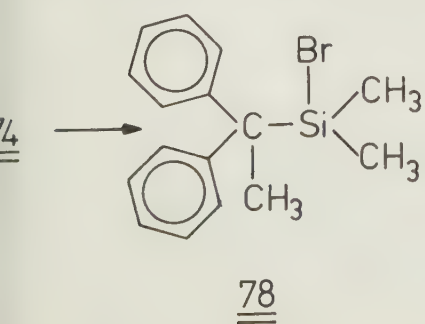


76

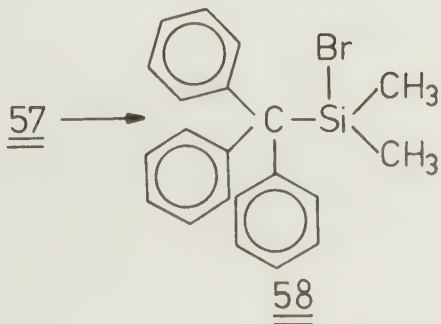


77

Die Bromide 74 und 57 erleiden ebenfalls nahezu quantitative Umlagerungen, wobei 78 bzw. 58 entstehen:

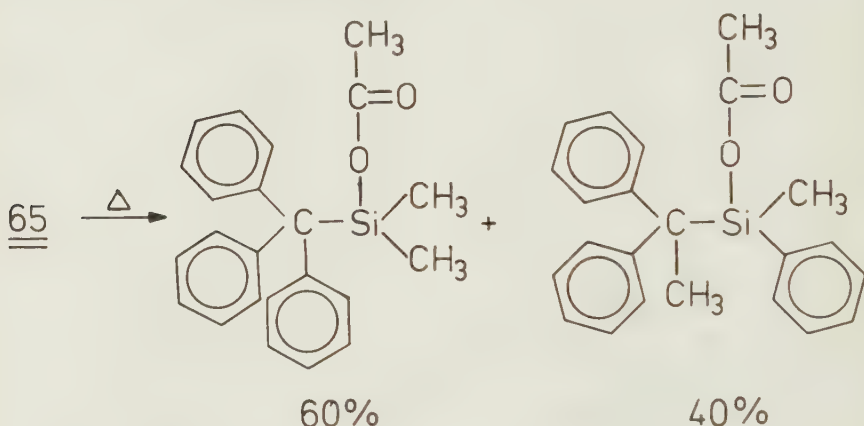


78



58

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei 57 die Phenylgruppe bevorzugt wandert (keine Spur des Produkts einer Methylgruppen-Wanderung!). Dies steht im Einklang mit dem schon erwähnten Ergebnis von Fleming (s. S. 41). Bei der Thermolyse des entsprechenden Acetats 65 findet man überraschenderweise sowohl die Verschiebung der Phenyl- als auch einer Methylgruppe, wobei die Phenylgruppe etwas bevorzugt wandert:



Bezeichnend ist, daß die Fluorenylderivate 63, 64 und 73 unterhalb 200° C stabil sind. Bei höheren Temperaturen (24 Stunden bei 230° C) treten langsame Zersetzungen ein. Auch das unsubstituierte Derivat 72 geht keine Umlagerung ein; es ist z. B. bei 230° C mindestens 24 Stunden völlig stabil.

III.4 Kinetische Messungen

III.4.1 Relative Geschwindigkeiten

Wenn man die Umlagerungsgeschwindigkeit des Acetats 59 mit der des Trifluoracetats 66 vergleicht, so stellt man

einen dramatischen Beschleunigungseffekt fest:

$$\frac{k_{\underline{66}}}{k_{\underline{59}}} = 564$$

Die Umlagerung $\underline{66} \rightarrow \underline{75}$ läuft schon bei 130° C innerhalb von 3 Stunden glatt ab.

Das Bromid $\underline{74}$ lagert hingegen langsamer in $\underline{78}$ um als $\underline{59} \rightarrow \underline{61}$. Der k_{rel} -Wert wurde bei 195° C (Umlagerungszeit 6 h) gemessen:

$$\frac{k_{\underline{74}}}{k_{\underline{59}}} = 0.55$$

III.4.2 Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsparameter der Umlagerung $\underline{59} \rightarrow \underline{61}$ wurden in Benzol und in Acetonitril im Bereich $165\text{-}195^\circ \text{ C}$ gemessen. Die Auswertung der Meßpunkte nach Eyring⁵⁵⁾ ergab folgende Werte für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$:

in Benzol	$\Delta H^\ddagger = 33.1 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\Delta S^\ddagger = -5.3 \pm 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$
in Acetonitril	$\Delta H^\ddagger = 34.0 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\Delta S^\ddagger = -3.6 \pm 1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$

Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius liegt im Falle von Benzol als Lösungsmittel bei $E_A = 33.9 \pm 0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

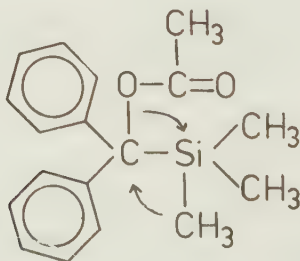
III.4.3 Lösungsmittelleffekte

Die Umlagerung 59 → 61 wurde bei 185° C in den drei verschiedenen polaren Lösungsmitteln ⁵⁶⁾ Benzol, Acetonitril und Propylencarbonat durchgeführt. Tabelle 3 zeigt die relativen Geschwindigkeiten. In Übereinstimmung mit den Aktivierungsparametern in Benzol und Acetonitril, beobachtet man keinen Solvenseffekt.

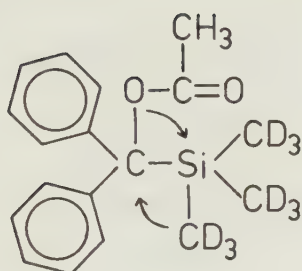
Umlagerung <u>59</u> → <u>61</u>	E _T	k _{rel} (185° C)
Benzol	34.5	1.0
Acetonitril	46.0	0.9
Propylencarbonat	46.6	1.3

III.4.4 Sekundäre kinetische Deuterium-Isotopeneffekte

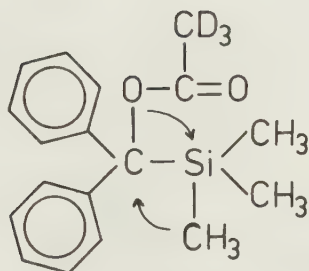
Die deuterierten Verbindungen 67 und 68 wurden einerseits synthetisiert, um einen Isotopeneffekt messen zu können. Andererseits sind sie für Kreuzungsversuche geeignet, die die Frage nach Intra- oder Intermolekularität der Umlagerung 59 → 61 beantworten können (s. Abschnitt III.5).



59



67



68

Die Isotopeneffekte betragen bei 185° C in Benzol:

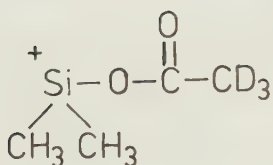
$$\text{für } \underline{67} \rightarrow \underline{76}: \frac{k_{\underline{59}}}{k_{\underline{67}}} = \frac{k_H}{k_D} = 0.81 \pm 0.05$$

$$\text{für } \underline{68} \rightarrow \underline{77}: \frac{k_{\underline{59}}}{k_{\underline{68}}} = \frac{k_H}{k_D} = 0.92 \pm 0.05$$

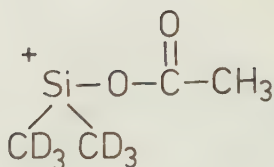
Die Deuterierung bewirkt also bei beiden umlagernden Gruppen, sowohl in der Acetat- als auch in der Methylgruppe, überraschenderweise eine Beschleunigung der Umlagerung.

III.5. Kreuzungsversuche

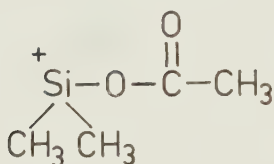
Für den Kreuzungsversuch wurde eine Mischung aus gleichen Mengen 67 und 68 in Benzol 4 Stunden bei 185° C thermolysiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind etwa vergleichbar: $k_{\underline{67}} = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bzw. $k_{\underline{68}} = 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Die Bestimmung der Umlagerungsprodukte erfolgte durch Aufnahme eines Massenspektrums. Da die Intensität der Molpeaks für eine genaue Bestimmung zu gering war, wurden die 100 % Peaks der Silylacetat-Bruchstücke 79 bzw. 80 herangezogen.



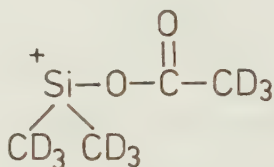
79
(M=120)



80
(M=123)

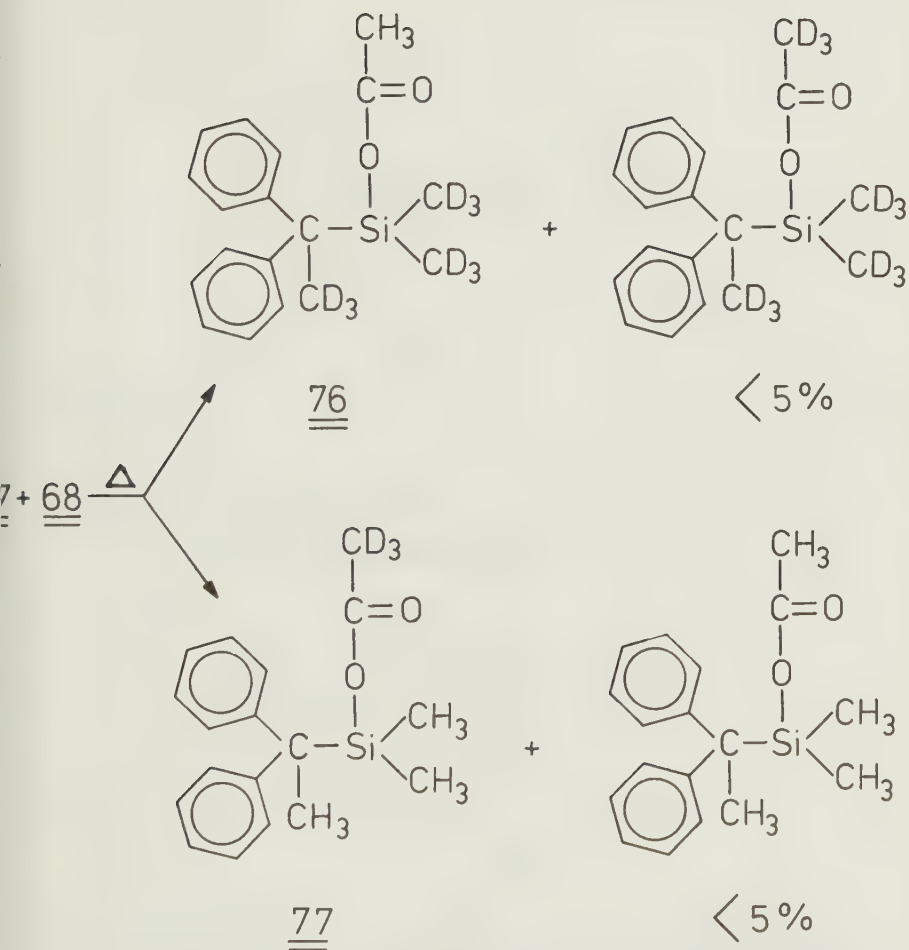


81
(M=117)



82
(M=126)

Die Intensität der Peaks für die Kreuzungsprodukte 81 und 82 (M = 117 bzw. M = 126) lag bei 5 %. Als Kontrollversuch wurden die Verbindungen 67 und 68 getrennt umgelagert und dann ein Massenspektrum der Mischung aus gleichen Mengen 76 und 77 aufgenommen. Hierbei traten die Peaks 117 bzw. 126 nicht auf. Daraus folgt, daß sowohl die Methyl- als auch die Acetatgruppen-Wanderung zu mehr als 95 % intramolekular abläuft.

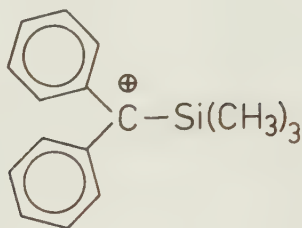


III.6 Versuch der Darstellung der möglichen reaktiven

Zwischenstufe: Diphenyltrimethylsilylcarbeniumion

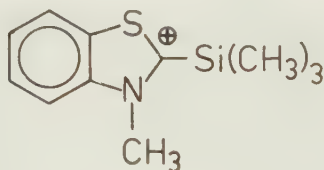
Da bei den Umlagerungen Diphenyl-trimethylsilyl-carbenium-
ionen 83 als reaktive Zwischenstufe in Frage kommen, wurde
die gezielte unabhängige Synthese (als Tetrafluorborat-Salz)

in Angriff genommen.



83

83 wäre auch in anderer Hinsicht interessant. Bisher gibt es nämlich nur wenige Beispiele für Carbeniumionen mit einer Silylgruppe direkt am positiven Zentrum, z. B. 84⁵⁷⁾.

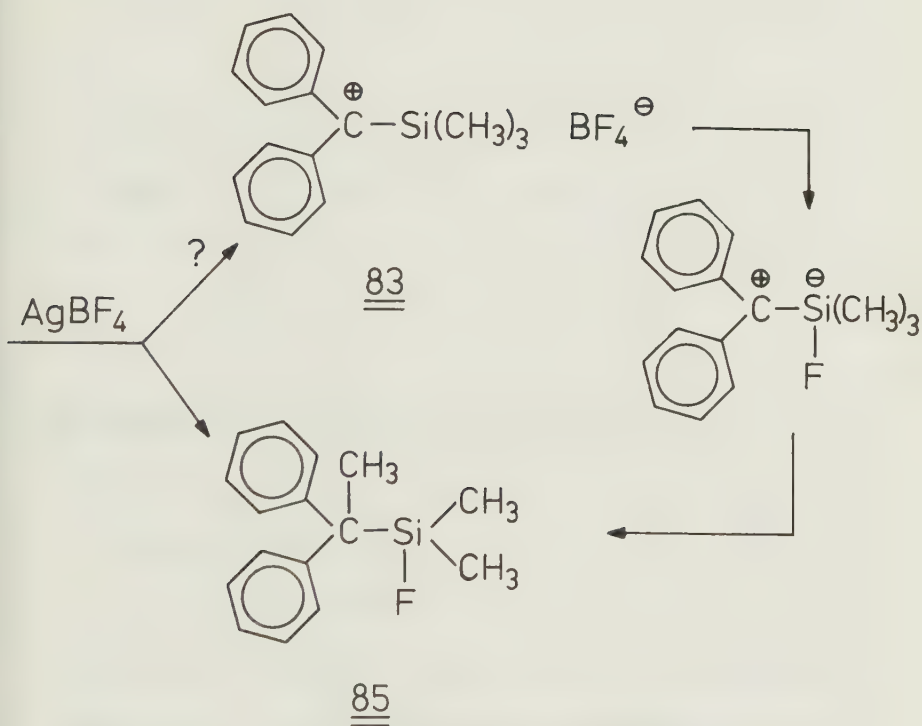


84

Hierbei ist die positive Ladung in erster Linie über das Stickstoff- und Schwefelatom delokalisiert, woraus sich die relative Stabilität von 84 erklären läßt.

Um das Tetrafluorborat-Salz 83 herzustellen, wurde 74 mit Silbertetrafluorborat bei 0° C in 1,2-Dichlorethan umgesetzt. Man isolierte jedoch kein Salz, sondern quantitative Mengen von 85. Möglicherweise entsteht tatsächlich 83, welches dann unter Fluorid-Addition eine rasche Umlagerung zu 85

erleidet *).

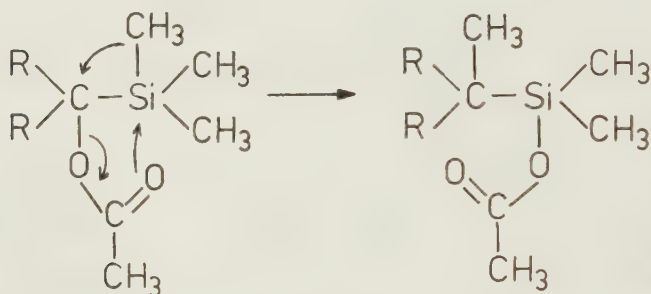


III.7 Diskussion

Es ist schwierig, ein einheitliches mechanistisches Konzept zu entwickeln, da einige Beobachtungen recht unerwartet sind bzw. nicht "zueinander passen". Der einfachste Mechanismus

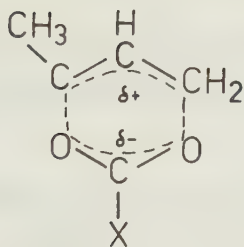
*) Bemerkenswerterweise läßt sich 59 aus dem Bromid 74 mit Silberacetat glatt herstellen, d. h. ohne Umlagerung zu 61.

für den Acetat-Methyl-Austausch wäre ein konzertierter dyotroper Prozeß. Bei "Acetatumkehrung" würde es sich um einen thermisch erlaubten $[\sigma_a^2 + \sigma_a^2 + \sigma_s^2]$ -Vorgang handeln:



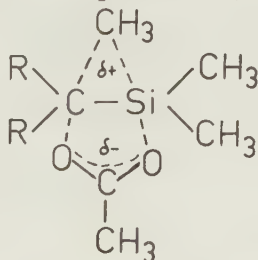
Im Einklang steht zwar die Intramolekularität der Gruppenverschiebung sowie die fehlende Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Auf der anderen Seite wird nicht ganz klar, warum die Fluorenylderivate inert sind. Aus sterischen Gründen müßten sie sogar rascher umlagern. Die ausgeprägte Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit beim Ersatz des Acetatrestes durch die Trifluoracetatgruppe steht ebenfalls nicht im Einklang mit einem konzertierten Prozeß.

Die Verhältnisse sehen allerdings etwas anders aus, wenn man einen polaren Übergangszustand postuliert. Bei der Umlagerung von Crotylestern in der Gasphase wurde ein Übergangszustand postuliert, dessen Struktur dem der Cope-Umlagerung ähnelt, in dem aber eine geringe Ladungstrennung auftritt ⁶²⁾:

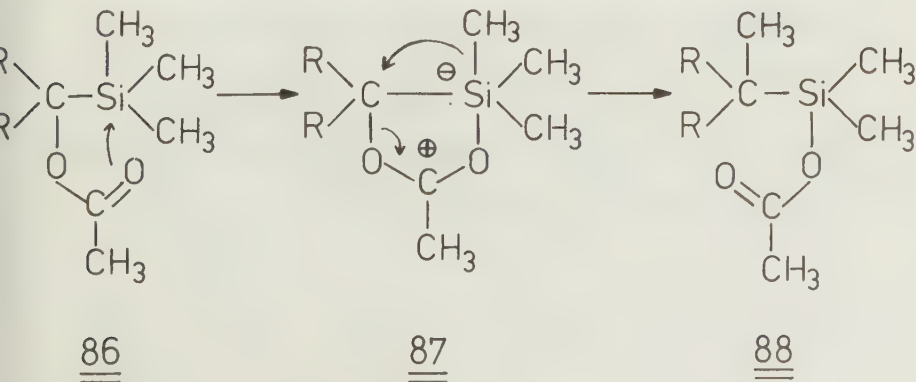


Hier wurde beim Ersatz der Methylgruppe durch den Trifluormethylrest eine Beschleunigung der Umlagerungsgeschwindigkeit von $k_{\text{rel}} = 305$ gefunden. Ionenpaare wurden ausgeschlossen.

In Analogie könnte man daher folgenden polaren Übergangszustand postulieren. Allerdings sollte man hierfür einen ausgeprägteren Entropie-Einfluß erwarten.

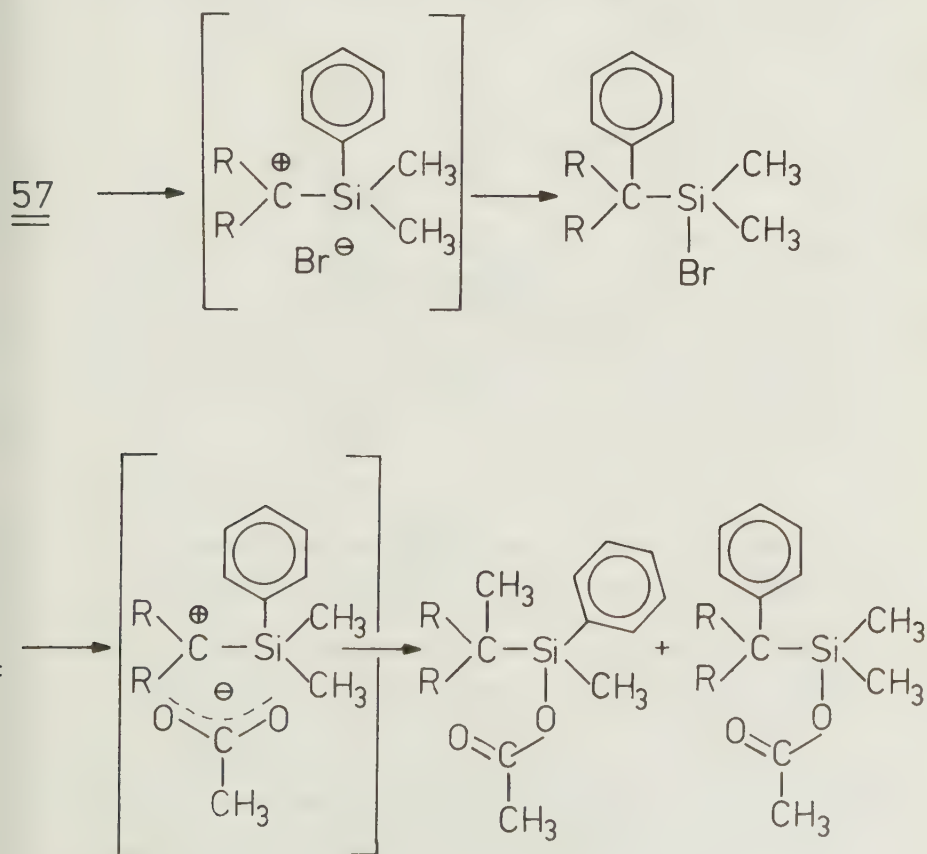


Ein zweistufiger dyotroper Prozeß gemäß 86 $\rightarrow$ 87 $\rightarrow$ 88 erscheint ebenfalls zunächst plausibel.



daß unabhängig dargestellte Kationen des Typs 89 glatte Methylverschiebungen zum kationischen C-Atom eingehen (s. s. 55).

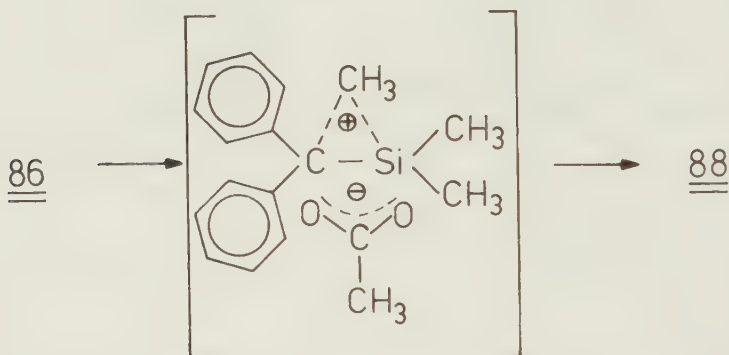
Der kationische Mechanismus verlangt das Auftreten von Kontakt-Ionenpaaren ⁵⁸⁾, denn nur so kann die Intramolekularität zustande kommen. Freie Kationen sind auch deshalb unwahrscheinlich, weil das Bromid 57 nur Phenylgruppenwanderung zeigt, im Gegensatz zum Acetat 65:



R = Phenyl

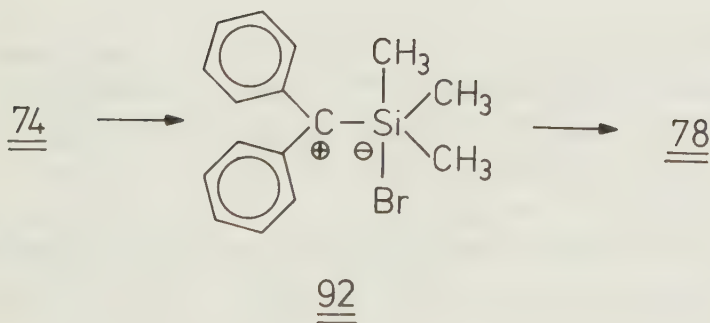
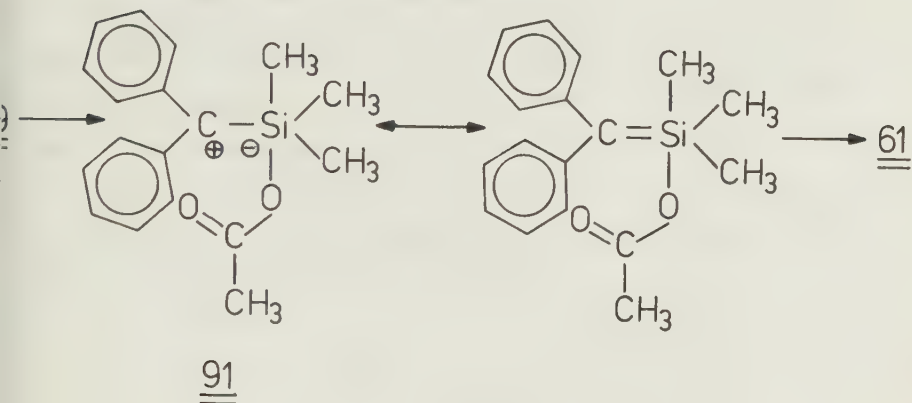
Während das Postulat der Kontakt-Ionenpaare noch vertretbar erscheint und somit die unterschiedlichen Produktverhältnisse u. U. zu erklären vermag, paßt die fehlende Solvensabhängigkeit nicht in das obige Schema. Besonders bezeichnend sind die ähnlichen Aktivierungsparameter in Benzol und Acetonitril. Die eingangs erwähnten Halogenaustauschprozesse bei all-Kohlenstoff-Systemen zeigen eine ausgeprägte Solvensabhängigkeit.

Das gleiche Problem ergibt sich auch bei einer Variation des obigen Mechanismus:



Möglicherweise führt die geschwindigkeitsbestimmende 1,2-Verschiebung der nucleofugen Abgangsgruppe zum Si-Atom

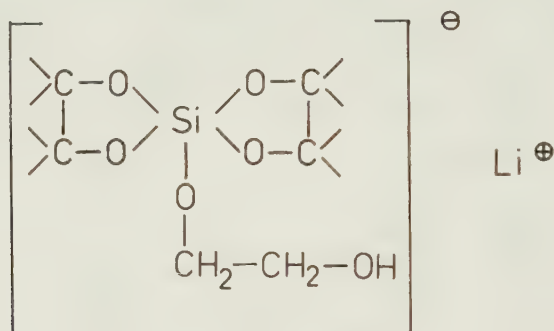
gemäß 91 bzw. 92 aus dem Dilemma heraus *):



Hier könnte man postulieren, daß die Ladungstrennung im "inversen" Ylid 91 bzw. 92 geringer ist als im Ionenpaar.

*) Dies kann, muß aber nicht mit "Acetat-Umkehr" einhergehen. Da Silylester rasche Si-Umlagerungen von Sauerstoff zu Sauerstoff erleiden, besteht keine Möglichkeit des Nachweises mit ^{18}O -markierten Verbindungen.

Während inverse Stevens-Umlagerungen in der Silicium-Chemie präzedenslos sind, konnten penta-koordinierte Teilchen in vielen Fällen sogar isoliert werden ^{*)}. Dabei handelt es sich stets um Verbindungen, die am Si-Atom elektronegative Gruppen tragen, z. B. ⁵⁹⁾:



Man vermutet, daß elektronegative Substituenten eine sogenannte d-Orbital-Kontraktion ⁶⁰⁾ bewirken, und somit das aktive Mitwirken der sonst diffusen d-Orbitale in den Bindungen ermöglichen.

In diesem Rahmen erscheinen 91 und 92 nicht unwahrscheinlich, da die Carbeniumionen-Zentren die idealen Elektronenacceptoren darstellen.

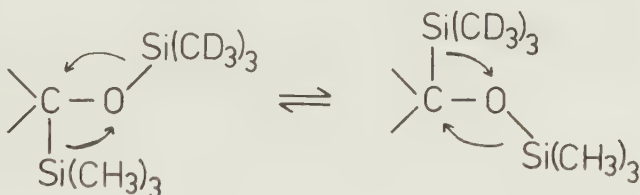
Schließlich läßt ein solcher Mechanismus ^{**)} einen sehr langsamen (oder gar keinen) Verlauf für die Fluorenylsysteme erwarten. Warum bei 57 nur Phenylgruppen wandern (im Gegensatz

^{*)} Selbst hexa-koordinierte Verbindungen (SiF_6^{--}) sind bekannt.

^{***)} Radikalische Mechanismen würden zwar die Solvensstudien erklären, nicht aber die anderen Beobachtungen (z. B. Reaktionsträgheit der Fluorenylverbindungen).

zu 65), könnte von stereoelektronischen Faktoren im penta-kordinierten Si-Teilchen abhängen.

Die sekundären Deuterium-Isotopeneffekte sind schwierig zu erklären. Während der Effekt im Acetatrest recht klein ist, scheint der Einfluß des Deuteriums im Trimethylsilylrest deutlich zu sein. Über Deuterium-Isotopeneffekte in Trimethylsilylgruppen ist wenig bekannt. Bei folgender Umlagerung fand man weder einen kinetischen noch einen thermodynamischen sekundären Deuterium-Isotopeneffekt ²⁸⁾:



Möglich, wenngleich nicht befriedigend, ist die Anwendung des "sterischen" Modells für Isotopeneffekte ⁶¹⁾. Die CH₃-Gruppe ist räumlich größer als der entsprechende CD₃-Rest. Daher sind sterische Abstoßungskräfte im penta-kordinierten Teilchen 91 geringer im Falle des D₉-Derivats 67.

III.8 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Untersuchungen zum Mechanismus der oben beschriebenen Umlagerungen haben interessante und z. T. völlig unerwartete Ergebnisse mit sich gebracht. Dennoch ist der postulierte Mechanismus - 1,2-Verschiebung unter Bildung eines inversen Ylids, gefolgt von rascher Alkyl- oder Phenylwanderung - noch nicht bewiesen. Ein konzertierter polarer

Mechanismus kommt ebenfalls in Frage. Hammett - sowie stereochemische Studien dürften weitere Informationen liefern. Ferner wären detaillierte mechanistische Studien über die Umlagerung des Bromids 74 durchzuführen.

IV Experimenteller Teil

IV.1. Allgemeines

Alle Reaktionen mit Lithium-organischen Verbindungen wurden in trockenen Apparaturen unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Schmelzpunkte blieben unkorrigiert. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: "Sodium Chloride Spectrometer 157" der Fa. Perkin-Elmer

NMR: "Varian T-60" der Fa. Varian Associates, Palo Alto, Calif.

Die NMR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, TMS als externer Standard.

ESR: "Varian-EE 12" MS: "Mat CH 4" der Fa. Varian

Die Elementaranalysen wurden im zentralen mikroanalytischen Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg sowie im mikroanalytischen Laboratorium Beller (Göttingen) durchgeführt.

Bei kinetischen Messungen diente als Thermostat ein thermoisoliertes Ölbad in Zusammenhang mit einem Proportionalregler (TP 25 der Fa. Haake, Karlsruhe) mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ \text{C}$. Es wurden 0.2-0.3 M benzolische Lösungen der Substanzen im NMR-Röhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen und bei 165-195° C der Thermolyse unterworfen. Der zeitliche Ablauf der Umlagerungen wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei jede Integration 6-8 ml durchgeführt bzw. der Mittelwert errechnet wurde.

IV.2 Homolyse mit anchimerer Unterstützung

IV.2.1 Synthesen

Benzyl-[(1-naphtyl)phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether 23:

Die Suspension aus 3.3 g (9 mmol) Brom(1-naphtyl)phenyl-(trimethylsilyl)methan ¹⁰⁾, 1.6 g (5 mmol) Silbersulfat und 6 ml Benzylalkohol wurde 50 min bei 85° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rest des Benzylalkohols mit der Ölpumpe abgezogen und der Rückstand aus Ethanol kristallisiert:

2.4 g (67 %) farblose Kristalle vom Schmp. 85° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2800, 1950, 1600, 1500-1480, 1450, 1250, 1090 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 9.8 (s, 9 H), 5.8 (d, J = 12 Hz, 1 H), 5.3 (d, J = 12 Hz, 1 H), 3.0-1.6 (m, 17 H).

C₂₇H₂₈OSi (396.6) Ber. C 81.76 H 7.11

Gef. C 81.60 H 7.26

Benzyl-[phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether 24:

Die Suspension aus 2.43 g (10 mmol) Bromphenyl(trimethylsilyl)methan ²²⁾, 1.8 g (11 mmol) Silberacetat und 7 ml Benzylalkohol wurde 40 min bei 90° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, trennte vom Silberbromid ab, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert: 2.1 g (76 %) farbloses Öl vom Sdp. 110° C/0.3 Torr.

IR-Spektrum (Film): 3150-2900, 1960, 1610, 1500, 1455,
1250 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 10.1$ (s, 9 H), 6.1 (s, 1H),
5.9 (d, $J = 12$ Hz, 1 H), 5.5 (d, $J = 12$ Hz, 1 H), 3.1-2.8
(m, 10 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (270.4) Ber. C 75.49 H 8.19

Gef. C 75.90 H 8.35

[Benzyl(1-naphtyl)(phenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether 27:

1.0 g (2.5 mmol) 23 wurden in 5 ml trockenem Benzol
gelöst und unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 5 h
bei 185° C thermolysiert. Man engte am Rotationsverdampfer
ein und destillierte den Rückstand mit einem Kugelrohr
(110° C/0.2 Torr). Das so gewonnene farblose Öl erstarrte
beim Stehen: 800 mg (80 %) vom Schmp. 39-40° C.

IR-Spektrum (Film): 3100-2800, 1950, 1600, 1495, 1250,
1075 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 10.0$ (s, 9 H), 6.2-5.9 (m, 2H),
3.4-1.8 (m, 17 H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{OSi}$ (396.6) Ber. C 81.76 H 7.11

Gef. C 82.10 H 6.75

[Benzyl(phenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether 28:

Zu 1.98 g (10 mmol) Benzyl(phenyl)methanol in 50 ml abs. Ether tropfte man bei 0° C 6.3 ml einer 1.6 M Butyllithium/Hexan-Lösung. Nach 30 min fügte man 1.5 g (12 mmol) Chlor-trimethylsilan zu und rührte 1 h am Rückfluß. Man goß auf 10 %-ige Ammoniumchlorid-Lösung, etherte aus und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Einengen ergab die Kugelrohrdestillation 2.44 g (91 %) eines farblosen Öls vom Sdp. 100° C/0.3 Torr.

IR-Spektrum (Film): 3100-2800, 1945, 1600, 1490, 1450, 1250, 1075 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 10.2 (s, 9 H), 7.1 (d, J = 6 Hz, 2 H), 5.2 (t, J = 6 Hz, 1 H), 2.7 (breites s, 5 H), 2.6 (breites s, 5 H).

C ₁₇ H ₂₂ OSi (270.4)	Ber. C	75.49	H 8.19
	Gef. C	75.56	H 8.05

(Cyclopropyl)methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether 20:

Die Suspension aus 3.05 g (10 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren ¹⁰⁾, 1.7 g (10 mmol) Silberacetat und 8 ml Cyclopropylmethylalkohol wurde 60 min bei 90-95° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte, wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen wurde aus Methanol umkristallisiert: 2.1 g (70 %) farblose Kristalle vom Schmp. 50° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2800, 1760, 1740, 1445, 1245, 1195, 1050 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 10.2 (s, 9 H), 10.1-9.0 (m, 5 H), 7.2 (d, J = 7 Hz, 2 H), 3.0-2.2 (m, 8 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (308.5) Ber. C 77.86 H 7.84

Gef. C 78.08 H 8.01

Versuche zur Darstellung von t-Butyl(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether und t-Butyl(trimethylsilyl-diphenylmethyl)-ether 30a,b:

Bei den Umsetzungen von 9-Brom-9-trimethylsilyl-fluoren und Brom-diphenyl-(trimethylsilyl)methan mit t-Butanol in Gegenwart von Silberacetat entstanden die Acetate 59 bzw. 63 (s. S. 74 und 76). Auch bei der Umsetzung mit Silbersulfat anstelle von Silberacetat konnte 30 nicht isoliert werden.

9-Brom-9-trimethylgermyl-fluoren 35:

Eine Lösung aus 11.3 g (40 mmol) 9-Trimethylgermyl-fluoren ²⁴⁾ in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 7.1 g (40 mmol) NBS und 30 mg Dibenzoylperoxid 60 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom Succinimid ab, engte am Rotationsverdampfer ein und wusch den Rückstand mit 50 ml Pentan: 12.3 g (85 %) farblose Kristalle vom Schmp. 136° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2800, 1480, 1450, 1240, 1030, 830, 740 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 9.9 (s, 9 H), 2.6-2.0 (m, 8 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrGe}$ (361.8) Ber. C 53.11 H 4.73

Gef. C 53.56 H 4.84

Benzyl-(9-trimethylgermyl-9-fluorenyl)-ether 33:

3.6 g (10 mmol) 35 und 1.7 g (10 mmol) Silberacetat wurden mit 5 ml Benzylalkohol 30 min bei 85° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte, wusch kurz mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert: 3.1 g (80 %) farblose Kristalle vom Schmp. 100° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2820, 1600, 1500, 1450, 1200, 1060, 820, 730 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 10.0$ (s, 9 H), 5.8 (s, 2 H), 2.6-1.8 (m, 13 H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{OGe}$ (389.0)	Ber.	C	71.00	H	6.21
	Gef.	C	70.76	H	6.10

(9-Benzyl-9-fluorenyl)-trimethylgermyl-ether 36:

1.36 g (5 mmol) 9-Benzyl-fluorenol wurden in 50 ml THF bei -60° C mit 4 ml einer 1.25 M Butyllithium/Hexan-Lösung anionisiert. Nach 30 min tropfte man 1 ml Trimethylgermanylchlorid hinzu und rührte 1 h am Rückfluß. Man engte am Rotationsverdampfer ein, nahm den Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff auf, filtrierte, engte wieder ein und destillierte mit einem Kugelrohr: 1.6 g (82 %) farbloses Öl vom Sdp. 120° C/0.01 Torr.

IR-Spektrum (Film): 3100-2900, 1950, 1600, 1500, 1450, 1240, 1070 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 10.2$ (s, 9 H), 6.8 (s, 2 H), 3.0-2.2 (m, 13 H).

$C_{23}H_{24}OGe$ (389.0)	Ber. C	71.0	H	6.21
	Gef. C	71.87	H	6.29

IV.2.2 Thermolysen

Thermolyse von Benzyl-[phenyl(trimethylsilyl)methyl]-ether 24:

Die Lösung aus 1.35 g (5 mmol) 24 in 4 ml Benzol wurde wie 27 bei 186° C 24 h thermolysiert. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte keine Änderung gegenüber dem der Ausgangsverbindung. Eine Thermolyse wurde erneut bei 230° C (50 h) durchgeführt. Es ließen sich Toluol, Benzaldehyd, Benzyltrimethylsilan und Phenyl-(trimethylsilyl)-keton zu etwa gleichen Anteilen nachweisen. Der k_{rel} -Wert in Tab. 2 wurde durch Extrapolation der Daten für 21b → 22b ermittelt.

Thermolyse von [Benzyl(phenyl)methyl]-trimethylsilyl-ether 28:

Die Lösung von 1.35 g (5 mmol) 28 in 4 ml Benzol wurde wie 27 10 h bei 195° C thermolysiert. Das 1H -NMR-Spektrum des Thermolysats zeigte keine Veränderung gegenüber dem der Ausgangsverbindung. Die Probe wurde erneut bei 235° C (3 Tage) erhitzt. Man engte ein und isolierte 900 mg trans-Stilben.

Thermolyse von Benzyl-(9-trimethylgermyl-9-fluorenyl)-ether 33:

Die Lösung aus 1.95 g (5 mmol) 33 in 5 ml Benzol wurde wie 27 bei 230° C 48 h thermolysiert. Im 1H -NMR-Spektrum ließen sich (neben noch zu etwa 10 % vorhandenem Ausgangsmaterial 33) 66 % des Umlagerungsprodukts 36 nachweisen.

Thermolyse von 9-Benzyl-9-fluorenyl-trimethylsilyl-ether 22b:

Eine 0.3 M benzolische Lösung von 22b wurde 3 Tage bei 230° C thermolysiert. Es war keine Eliminierung zum Olefin 32 nachzuweisen; 22b lag noch unverändert vor.

Thermolyse von (Cyclopropyl)methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether 20:

Die Lösung von 308 mg (1 mmol) 20 in 1 ml $[D_6]$ -Benzol wurde 6 h bei 195° C thermolysiert. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte die Anwesenheit von Olefin- und wenig Cyclopropyl-Protonen. Versuche zur chromatographischen Trennung schlugen fehl.

IV.2.3 Abfangversuche

Thermolyse von Benzyl-(trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether 17 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen:

Die Mischung aus 138 mg (0.4 mmol) 17 und 360 mg (2 mmol) 9,10-Dihydroanthracen wurde unter Stickstoff in einem geschlossenen Glasrohr 5 h bei 180° C thermolysiert. Man kühlte auf 0° C ab und fügte dem Reaktionsgemisch 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zu. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen von 9,10-Dihydroanthracen, Anthracen und nicht identifizierten Silylverbindungen die des Toluols (57 % Ausbeute). Die Anwesenheit von Toluol wurde gaschromatographisch bestätigt.

Thermolyse von 9-Benzyl-9-fluorenyl-trimethylsilyl-ether 19 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen:

Die Mischung aus 138 mg (0.4 mmol) 19 und 360 mg (2 mmol) 9,10-Dihydroanthracen wurde wie bei 17 thermolysiert. Es fand keine Reaktion statt.

Thermolyse von (Cyclopropyl)methyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether 20 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen:

Die Mischung von 308 mg (1 mmol, 20 und 300 mg (5 mmol) 9,10-Dihydroanthracen wurde wie vorstehend 5 h bei 195° C thermolysiert. Man kühlte mit flüssigem Stickstoff ab, öffnete das Glasrohr und fing die entstandenen Gase in einer Kühlfalle auf. Die gaschromatographische Analyse (Säule 8.04 Di-n-decylphthalat, 1.8 m, 60 ml N₂/min, 25° C) zeigte die Anwesenheit von 1-Buten (Retentionszeit 78 sec) und Methylcyclopropan (Retentionszeit 94 sec, im Verhältnis 74 : 1.

IV.2.4 ESR-Versuche

Eine Probe von 17 wurde unter Stickstoff in einem ESR-Röhrchen eingeschmolzen und bei 180° C im ESR-Spektrometer untersucht. Man beobachtete das Spektrum wie in Bild 1 wiedergegeben. Ähnliche Versuche mit 12 im Bereich 180-195° C ergaben kein ESR-Signal. Bei 210-215° C konnte ein schwaches Signal entsprechend 18 registriert werden.

IV.2.5 Versuche zur Darstellung von (Diphenyl-trimethylsilyl)-methyl-t-butyl-peroxid 48:

Die Suspension aus 3.2 g (10 mmol) Brom-diphenyl-trimethylsilylmethan, 1.7 g (5.5 mmol) Silbersulfat und 5 ml t-Butylhydroperoxid (80 %-ig in di-t-butylhydroperoxid) wurde auf 60° C erhitzt. Nach ca. 5 min explodierte das Gemisch.

Eine Wiederholung des Ansatzes bei Raumtemperatur führte auch nicht zum gewünschten Produkt. Es entstand in einer Redox-Reaktion elementares Silber.

IV.3. Fluorid-katalysierte Umlagerungen

Darstellung von (9-Allyl-9-fluorenyl)-trimethylsilyl-ether 52a durch Umlagerung von Allyl-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ether 49a:

Zur Lösung von 1.0 g (3.7 mmol) 49a¹⁰⁾ in 5 ml trockenem Benzol fügte man 97 mg (0.37 mmol) TBAF⁴¹⁾ und ließ 30 min bei 22° C rühren. Die Mischung wurde mit Petrolether (40-60° C) über 30 g Kieselgel chromatographiert: 800 mg (80 %) eines farblosen Öls; ¹H-NMR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe¹⁰⁾.

Die Umlagerungen von 49b, 49c und 33 wurden analog zur obigen Vorschrift durchgeführt. Die Ausbeuten an Umlagerungsprodukten sind auf Seite 36 angegeben. Im Falle von 49b wurden 100 % Allylumkehr festgestellt.

Der Silylether 49d wurde analog obiger Vorschrift 24 h mit TBAF gerührt. Es ließ sich 90 % Fluorenol isolieren. Die Reaktionsprodukte von 49e, f mit TBAF wurden nicht näher untersucht, da hierbei keine Umlagerungsprodukte auftraten.

IV.4 Umlagerungen mit Silicium und Kohlenstoff als stationären Atomen

IV.4.1 Synthesen

Essigsäure-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ester 59:

Die Suspension aus 3.2 g (10 mmol) Brom-diphenyl-trimethylsilyl-methan, 1.8 g (11 mmol) Silberacetat und 5 ml t-Butanol wurde 40 min bei 80-85° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem

Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Ethanol kristallisiert: 2.25 g (75 %) farblose Kristalle vom Schmp. 98° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2880, 1955, 1725, 1600, 1500, 1450, 1370, 1250-1260, 1020 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 9.9 (s, 9 H), 7.8 (s, 3 H), 2.5 (s, 10 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (298.4)	Ber. C	72.43	H	7.43
	Gef. C	72.53	H	7.26

Essigsäure-[(1,1-diphenyl)-1-ethyl-dimethyl-silyl]-ester 61:

1.2 g (4 mmol) 59 wurden in 5 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 5 h bei 190° C thermolysiert. Man engte ein und destillierte den Rückstand mit einem Kugelrohr (100° C/0.2 Torr): 1.14 g (95 %) farblo-
ses Öl.

IR-Spektrum (Film): 3100-2850, 1720, 1600, 1500, 1370, 1250, 1020 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): τ = 9.8 (s, 6 H), 8.4 (s, 3 H), 8.0 (s, 3 H), 2.7 (s, 10 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ (298.4)	Ber. C	72.43	H	7.43
	Gef. C	72.81	H	7.27

Essigsäure-(9-trimethylsilyl-9-fluorenyl)-ester 63:

Die Suspension aus 1.6 g (5 mmol) 9-Brom-9-(trimethylsilyl)-fluoren ¹⁰⁾, 0.85 g (5 mmol) Silberacetat und 2 ml t-Butanol wurde 2 h bei 95° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand aus Ethanol kristallisiert: 1.2 g (80 %) farblose Kristalle vom Schmp. 126° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2900, 1750, 1450, 1370, 1255, 1220, 1100, 1025 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 10.2 (s, 9 H), 8.1 (s, 3 H), 2.9-2.0 (m, 8 H).

C ₁₈ H ₂₀ O ₂ Si (296.5)	Ber.	C	72.92	H	6.80
	Gef.	C	72.41	H	6.74

Essigsäure-(9-phenyldimethylsilyl-9-fluorenyl)ester 64:

Die Suspension aus 1.9 g (5 mmol) 9-Brom-9-phenyldimethylsilyl-fluoren ¹⁰⁾, 0.85 g (5 mmol) Silberacetat und 2 ml t-Butanol wurde 2 h bei 95° C gerührt. Man arbeitete wie bei 63 auf: 1.2 g (66 %) farblose Kristalle vom Schmp. 151° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2900, 1750, 1560, 1440, 1370, 1240 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (D₆-Benzol): τ = 10.1 (s, 6 H), 8.5 (s, 3 H), 3.1-1.9 (m, 13 H)

C ₂₃ H ₂₂ O ₂ Si (358.5)	Ber.	C	77.05	H	6.18
	Gef.	C	76.90	H	6.14

Essigsäure[diphenyl(phenyldimethylsilyl)methyl]-ester 65:

Die Suspension aus 1.9 g (5 mmol) Brom-diphenyl-phenyl-dimethylsilyl-methan ¹⁰⁾, 0.85 g (5 mmol) Silberacetat und 4 ml t-Butanol wurde 1 h bei 85° C gerührt. Man arbeitete wie bei 63 auf: 1.5 g (83 %) farblose Kristalle vom Schmp. 90° C.

IR-Spektrum (KBr): 3100-2900, 1730, 1600, 1490, 1440, 1420, 1370, 1250, 1100 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 9.6 (s, 6 H), 8.0 (s, 3 H), 2.7 (s, 10 H), 2.6 (s, 5 H).

C ₂₃ H ₂₄ O ₂ Si (360.5)	Ber. C	76.62	H	6.71
	Gef. C	76.04	H	6.65

Trifluoressigsäure-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ester 66:

Die Suspension aus 1.6 g (5 mmol) Brom-diphenyl-trimethylsilyl-methan, 1.1 g (5 mmol) Silbertrifluoracetat und 4 ml t-Butanol wurde 2.5 h bei 85-90° C gerührt. Aufarbeiten wie bei 63, Rückstand mit einem Kugelrohr destillieren (80° C/0.02 Torr): 1.06 g (60 %) farbloses Öl.

IR-Spektrum (Film): 3100-2880, 1775, 1600, 1500, 1450, 1380, 1255, 1220, 1160 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 9.9 (s, 9 H), 2.5 (s, 10 H).

C ₁₈ H ₁₉ O ₂ F ₃ Si (352.4)	Ber. C	61.34	H	5.43
	Gef. C	65.64	H	5.94

MS-Hochauflösung: Ber. 352.1107
Gef. 352.1101

Essigsäure-[diphenyl(D₉-trimethylsilyl)methyl]-ester 67:

4.2 g (25 mmol) Diphenylmethan wurden in 50 ml THF bei 0° C mit 10 ml 2.5 M Butyllithium-Hexan-Lösung metalliert. Nach 30 min rühren gab man 2.95 g (25 mmol) D₉-Trimethylsilylchlorid zu und kochte 1 h am Rückfluß. Man goß auf 10 %-ige Ammoniumchlorid-Lösung, etherte aus, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Das Rohprodukt wurde in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 4.5 g (25 mmol) NBS und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid 1 h am Rückfluß gekocht. Man filtrierte vom Succinimid ab und engte ein. Den Rückstand destillierte man im Vakuum (80° C/0.03 Torr): 7 g (85 %)

Bromdiphenyl(D₉-trimethylsilyl)methan. Die Suspension aus 3.3 g (10 mmol) Bromdiphenyl(D₉-trimethylsilyl)methan, 1.8 g (11 mmol) Silberacetat und 4 ml t-Butanol wurde 40 min bei 80-85° C gerührt. Man verdünnte mit 50 ml Ether, filtrierte und wusch mehrmals mit Wasser. Nach dem Einengen wurde der Rückstand aus Ethanol kristallisiert: 2.3 g (75 %) farblose Kristalle vom Schmp. 98° C.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 7.8 (s, 3 H), 2.5 (s, 10 H).

Trideuteroessigsäure-[diphenyl(trimethylsilyl)methyl]-ester 68:

Die Suspension aus 3.2 g (10 mmol) Bromdiphenyl(trimethylsilyl)methan, 1.8 g (11 mmol) Silber-D₃-acetat ⁵³⁾ und 4 ml t-Butanol wurde 40 min bei 80-85° C gerührt. Man arbeitete wie oben auf: 2.4 g (79 %) farblose Kristalle vom Schmp. 98° C.

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 9.9 (s, 9 H), 2.5 (s, 10 H).

Brom-[(1,1-diphenyl)ethyl]-dimethyl-silan 78:

1.6 g (5 mmol) Brom-diphenyl-trimethylsilyl-methan wurden in 5 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff im geschlossenen Glasrohr 5 h bei 200° C thermolysiert. Man engte ein und destillierte den Rückstand mit einem Kugelrohr (80° C/0.04 Torr): 14.4 g (90 %) farbloses Öl.

IR-Spektrum (Film): 3100-2860, 1600, 1500, 1450, 1260, 1030 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 9.5$ (s, 6 H), 8.1 (s, 3 H), 2.6-2.3 (m, 10 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrSi}$ (319.3)	Ber. C	60.18	H	5.99
	Gef. C	64.06	H	6.43

MS-Hochauflösung:	Ber.	318.0439	320.0419
	Gef.	318.0433	320.0415

IV.4.2 Kinetische Messungen

IV.4.2.1 Relative Geschwindigkeiten

Die Umlagerung 66 $\rightarrow$ 75 wurde wie auf Seite 61 beschrieben in Benzol als Lösungsmittel bei 130° C durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante betrug: $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

Der k-Wert für die Vergleichsumlagerung 59 $\rightarrow$ 61 wurde für 130° C extrapoliert: $k = 7.09 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$. Daraus errechnete sich für die relative Geschwindigkeit:

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_{\underline{66}}}{k_{\underline{59}}} = 564.$$

Die Thermolyse 74 → 78 wurde bei 195° C durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante betrug: $k = 1.41 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Für die Umlagerung 59 → 61 lag der k-Wert bei: $k = 2.58 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Daraus ergab sich für die relative Geschwindigkeit:

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_{\underline{74}}}{k_{\underline{59}}} = 0.55$$

IV.4.2.2 Aktivierungsparameter

Die Umlagerung 59 → 61 wurde in Benzol und in Acetonitril bei 165, 175, 185 und 195° C durchgeführt. Tabelle 4 enthält die berechneten Geschwindigkeitskonstanten.

Tab. 4 RG-Konstanten der Umlagerung 59 → 61

Lösungsmittel	$k \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$			
	165°	175°	185°	195°
Benzol	2.16	4.76	11.11	25.83
Acetonitril	1.64	4.2	10.2	21.7

Die hieraus berechneten Aktivierungsparameter sind auf Seite 49 aufgeführt.

IV.4.2.3 Lösungsmittelleffekte

Die Umlagerung 59 → 61 wurde bei 185° C in Benzol, Acetonitril und Propylencarbonat durchgeführt.

	Benzol	Acetonitril	Propylencarbonat
$k \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$	1.1	1.0	1.5

IV.4.2.4 Isotopeneffekte

Die deuterierten Verbindungen 67 und 68 wurden bei 185.0° C thermolysiert. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen für 67 → 76 : $k = 1.45 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
für 68 → 77 : $k = 1.28 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

IV.4.3 Kreuzungsversuch

Ein Gemisch aus 301 mg 68 und 307 mg 67 in Benzol wurde bei 185° C thermolysiert. Nach 4 h engte man ein und nahm ein Massenspektrum vom Rückstand auf. Die Bruchstücke 79 und 80 traten als 100 %-Peaks auf. Die Bruchstücke 81 und 82 für die Kreuzungsprodukte hatten eine Intensität von 5.3 bzw. 5.6 %.

IV.4.4 Versuch zur Darstellung von Diphenyltrimethylsilyl-carbeniumion: Darstellung von Fluor-[(1,1-diphenyl)ethyl]-dimethyl-silan 85:

Zur Lösung von 390 mg (2 mmol) Silbertetrafluorborat in 10 ml 1,2-Dichlorethan fügte man unter Stickstoff bei 0° C 640 mg (2 mmol) Brom-Diphenyl-trimethylsilyl-methan in 10 ml Dichlorethan hinzu. Unter starker Wärmeentwicklung färbte sich die Reaktionslösung schwarz, und es fiel Silberbromid aus. Man filtrierte und engte ein. Im NMR-Spektrum erkannte man, daß 85 und nicht das Kation 83 entstanden war. Die Kugelrohrdestillation (90°, 0.04 Torr) ergab: 490 mg (95 %) eines farblosen Öls.

IR-Spektrum (Film): 3100-2880, 1600, 1500, 1450, 1265,
1035 cm^{-1} .

^1H -NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 9.9$ (d, $\underline{J} = 7$ Hz, 6 H)
8.4 (s, 3 H), 2.9 (s, 10 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FSi}$ (258.4)	Ber. C	74.36	H	7.41
	Gef. C	74.80	H	7.11

V. Literatur

1. Übersicht: J. C. Martin, in Free Radicals (I. K. Kochi),
Bd. II, S. 493, Wiley Interscience, New York 1973
2. C. Rüchardt, R. Hecht, Ber. 98, 2460, 2471 (1965)
3. J. A. Berson, C. J. Olson, J. S. Walia, J. Amer. Chem.
Soc. 84, 3337 (1962)
4. J. Hinz, C. Rüchardt, Tetrahedron Letters 1970, 3095
5. P. S. Skell, K. J. Shea, in Free Radicals (I. K. Kochi),
Bd. II, S. 809, Wiley Interscience, New York 1973
6. W. G. Bentrude, J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 84,
1561 (1962)
7. P. Livant, J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc. 98,
7851 (1976)
8. vgl. J. E. Leffler, R. G. Zepp, J. Amer. Chem. Soc. 92,
3713 (1970)
9. M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 161, 163 (1972)
10. M. T. Reetz, Chem. Ber. 110, 954, 965 (1977)
11. K. Kwart, S. F. Sarner, J. Slutsky, J. Amer. Chem. Soc.
96, 5234 (1973)
12. M. Kliment, Dissertation Marburg 1976
13. M. T. Reetz, M. Kliment, Tetrahedron Letters 1975, 797
14. H. D. Beckhaus, J. Schock, C. Rüchardt, Chem. Ber.
109, 1369 (1976)
15. H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 878 (1977)
16. W. P. Neumann, B. Schroeder, M. Ziebart, Liebigs Ann.
Chem. 1975, 2279

17. S. J. Rhoads, in *Molecular Rearrangements* (P. De Mayo),
S. 686, Interscience, New York 1963
18. H. van Swet, E. C. Kooyman, *Rec. Trav. Chim.* 87, 45 (1968)
19. J. K. Kochi, P. J. Krusic, D. R. Eaton, *J. Amer. Chem.*
Soc. 91, 1877 (1969)
20. R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M.
Derfer, C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 946 (1948)
J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord,
ebenda 75, 3344 (1953)
21. Diese Verbindungen siehe 12) und M. T. Reetz,
Habilitationsschrift, Marburg 1974
22. C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 5091 (1952)
23. C. R. Hauser, C. R. Hance, *J. Amer. Chem. Soc.* 73,
5846 (1951)
24. R. W. Bott, C. Eaborn, T. W. Swaddle, *J. Chem. Soc.*
1963, 2342
25. D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* 9, 13 (1976)
26. vgl. L. D. Kispert, R. C. Quijano, C. U. Pittman,
J. Org. Chem. 24, 3837 (1971)
27. J. C. Martin, J. W. Timberlohe, *J. Amer. Chem. Soc.*
92, 978 (1970)
28. M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, *Chem. Ber.* 109,
2716 (1976); M. T. Reetz, M. Kliment, M. Plachky, N.
Greif, *ebenda*, 109, 2728 (1976).
29. vgl. H. Kwart, W. E. Barnette, *J. Amer. Chem. Soc.*
99, 614 (1977)
30. G. G. Hess, F. W. Lampe, L. H. Sommer, *J. Amer. Chem.*
Soc. 87, 5327 (1965)

31. E. A. Ebsworth, in (A. G. McDiarmid) The Bond to Carbon, S. 46, Dekker, New York 1968
32. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London 1960
33. R. Corrin, M. Henner-Leard, J. Organomet. Chem. 64, 351 (1974)
34. J. R. Chipperfield, R. H. Prince, J. Chem. Soc. 1963, 3567
35. C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta Rev. 7, 69 (1973)
36. R. Huisgen, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, (E. Müller), Bd. III/1, Stuttgart 1955
37. H. Schwarz, M. T. Reetz, Angew. Chem. 88, 726 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 705 (1976)
38. H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz, G. Holzmann, Org. Mass. Spectrom. 11, 989 (1976)
39. E. J. Corey, A. Venkateswarlu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6190 (1972)
40. E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu, J. Kuwajima, J. Amer. Chem. Soc. 98, 2346 (1976)
41. E. Nakamura, J. Kuwajima, Angew. Chem., 88, 539 (1976)
42. G. Wittig, R. Clausnitzer, Liebigs Ann. Chem. 588, 145 (1954)
43. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970)
44. Übersicht: N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972
45. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969)
46. D. H. R. Barton, S. Prabhakar, J. Chem. Soc. Perkin I, 781 (1974)

47. J. F. King, R. G. Pews, Can. J. Chem. 43, 847 (1965)
48. R. G. Pews, R. A. Davis, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 269
49. W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton, A. E. Tipping, J. Organomet. Chem. 23, C 17 (1970)
50. D. J. Ager, I. Fleming, J. Chem. Res. (S), 1977, 5
51. A. G. Brook, P. F. Jones, J. C. S. Chem. Comm. 1969, 1324
52. J. G. Traynham, J. S. Dehn, J. org. Chem. 23, 1545 (1958)
53. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., 61 B5, S. 122 (1975)
54. C. Eaborn, R. A. Shaw, J. Chem. Soc. 1955, 1420
55. K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1971
56. C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973
57. P. Jutzi, H.-J. Hoffmann, Chem. Ber. 106, 594 (1973)
58. s. z. B.: R. W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, S. 216 ff., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1976
59. R. Müller, L. Heinrich, Chem. Ber. 94, 1943 (1961)
60. D. P. Craig, C. Zauli, J. Chem. Phys. 37, 609 (1962)
61. Lit. 58), s. 78
62. E. S. Lewis, J. T. Hill, E. R. Newman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 662 (1968); E. S. Lewis, E. R. Newman, ebenda 91, 7455, 7458 (1969)

Lebenslauf

31. 3. 1951	Geboren in Marburg, als erstes Kind des Bundesbahnbeamten Klaus Greif und seiner Ehefrau Martha Greif, geb. Berthold
1957-1961	Brüder-Grimm-Schule (Volksschule) in Marburg
1961-1970	Martin-Luther-Schule (Gymnasium) in Marburg
3. 6. 1970	Abitur
Okt. 1970 - Okt. 1975	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
Okt. 1974 - Okt. 1975	Diplomarbeit bei Dozent Dr. M. T. Reetz
30. 5. 1975	Heirat mit der Fachlehrerin Gerlinde Wick
Okt. 1975 - Juni 1977	Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Herrn Dozent Dr. M. T. Reetz

